



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**VICERRECTORADO DE INVESTIGACIÓN, INNOVACIÓN Y
TRANSFERENCIA TECNOLÓGICA**

CENTRO DE POSGRADO

MAESTRÍA EN SISTEMAS DE GESTIÓN AMBIENTAL

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
MAGÍSTER EN SISTEMAS DE GESTIÓN AMBIENTAL**

**TEMA: REMOCIÓN DE CROMO VI DE LOS EFLUENTES DE LAS
CURTIEMBRES USANDO ZEOLITA**

AUTOR: ING. ALVAREZ CAIZA, ANA MARÍA

**DIRECTORA: ING. MONTERO CALDERÓN, CAROLINA DEL ROCÍO
Ph. D.**

SANGOLQUÍ

2019



VICERRECTORADO DE INVESTIGACIÓN, INNOVACIÓN Y

TRANSFERENCIA TECNOLÓGICA

CENTRO DE POSGRADO

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación *“REMOCIÓN DE CROMO VI DE LOS EFLUENTES DE LAS CURTIEMBRES USANDO ZEOLITA”* fue realizado por la señorita Alvarez Caiza, Ana María el mismo que ha sido revisado en su totalidad, analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Sangolquí, 06 de mayo del 2019

Firma:

Ing. Carolina del Rocio Montero Calderón Ph.D

C.C.: 1717442121



**VICERRECTORADO DE INVESTIGACIÓN, INNOVACIÓN Y
TRANSFERENCIA TECNOLÓGICA
CENTRO DE POSGRADO
AUTORIA DE RESPONSABILIDAD**

Yo, *Alvarez Caiza, Ana Maria*, con cédula de ciudadanía n° 1717836447, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: *Remoción De Cromo VI De Los Efluentes De Las Curtiembres Usando Zeolita* es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Consecuentemente el contenido de la investigación mencionada es veraz.

Sangolquí, 06 de mayo del 2019

Ing. Ana María Álvarez Caiza
C.C.: 1717836447



**VICERRECTORADO DE INVESTIGACIÓN, INNOVACIÓN Y
TRANSFERENCIA TECNOLÓGICA
CENTRO DE POSGRADO**

AUTORIZACIÓN

Yo, *Alvarez Caiza, Ana María*, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación: *Remoción De Cromo VI De Los Efluentes De Las Curtiembres Usando Zeolita* en el Repositorio institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Sangolquí, 06 de mayo del 2019

Ing. Ana María Alvarez Caiza
C.C.: 1717836447

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por haberme permitido culminar esta etapa de mi formación profesional y por sus bendiciones a lo largo de este camino.

Un especial agradecimiento a la Dra. Carolina Montero quien me brindó su asesoría y tiempo para culminar con éxito esta Tesis.

Al Departamento de Ciencias de la Tierra y de la Construcción de la ESPE quien me permitió realizar este proyecto en el Laboratorio de Medio Ambiente.

A todas las personas que me apoyaron de una u otra manera con su tiempo para la realización de la Tesis.

Mi más sincero agradecimiento

DEDICATORIA

*A Dios, por su infinito amor y por darme bendiciones
que me han permitido terminar este trabajo*

*A mis padres por darme su apoyo condicional y
motivarme para que alcance mis metas*

*A mis hermanos Diego y Marcia, por todos los
buenos momentos compartidos*

ÍNDICE DE CONTENIDOS

	PÁGINA
AGRADECIMIENTOS	iv
DEDICATORIA.....	v
RESUMEN.....	xiii
ABSTRACT	xiv
CAPÍTULO I.....	1
1. Generalidades	1
1.1. Introducción	1
1.2. Justificación de la importancia de la investigación	3
1.3. Planteamiento del problema	4
1.4. Hipótesis.....	6
1.5. Objetivo general	6
1.6. Objetivos específicos.....	6
1.7. Marco teórico referencial	6
1.7.1. Industria del cuero.....	6
1.7.2. Contaminación hídrica por efluentes de la industria del cuero	10
1.7.3. Tratamientos de cromo VI en efluentes de curtiembres.....	13
1.7.4. Diseño de sistemas de tratamiento con adsorción	15
CAPÍTULO II	23
2. Caracterización fisicoquímica y mineralógica de la zeolita	23
2.1. Muestreo de la zeolita.....	23
2.2. Determinación de las propiedades físico-químicas de la zeolita.....	25
2.2.1. Determinación de la composición química por frx	25
2.2.2. Determinación del área de superficie	27
2.2.3. Determinación de las propiedades físicas de las zeolitas	28
2.3. Identificación de la mineralogía de la zeolita.....	30
2.4. Cuantificación de la capacidad de intercambio catiónico (cic).....	33
2.4.1. Capacidad de Intercambio teórica (TEC).....	33

2.4.2. Determinación de la capacidad de intercambio catiónico-método del cloruro de amonio ..34

CAPÍTULO III	39
3. Caracterización química de los efluentes de las curtiembres	39
3.1. Muestreo de los efluentes de las curtiembres	39
3.2. Determinación de las propiedades físicoquímicas de los efluentes	39
3.3. Cuantificación de la concentración de cromo (VI) en los efluentes.....	40
3.4. Análisis y discusión de los resultados de caracterización de los efluentes	41
CAPÍTULO IV	44
4. Evaluación de la remoción de cromo (VI) con zeolita.....	44
4.1. Activación de la zeolita	44
4.1.1. Activación con HCl	44
4.1.2. Activación con NaOH	45
4.2. Diseño experimental.....	48
4.3. Pruebas de laboratorio para remoción de cromo (VI) con zeolita natural y sintética	49
4.3.1. Pruebas preliminares con solución sintética.....	49
4.3.2. Pruebas con efluente real de una industria de curtiembres	51
4.3.3. Análisis estadístico	56
4.4 Análisis y discusión de los resultados de la remoción de cromo (VI) entre la zeolita natural y sintética	58
CAPÍTULO V	63
5. Propuesta de un sistema de tratamiento a nivel piloto para la remoción de cromo (VI).....	63
5.1. Pruebas en una columna de laboratorio.....	63
5.2. Propuesta del tratamiento de las aguas con cromo (VI) mediante adsorción con zeolita	66
5.2.1. Torres de adsorción	66
5.2.2. Sistema de Bombeo	70
5.3. Precio referencial del sistema de adsorción	75

CAPÍTULO VI.....	78
6. Conclusiones y Recomendaciones	78
6.1.Conclusiones	78
6.2. Recomendaciones.....	80
CAPÍTULO VII.....	81
7. Referencias bibliográficas	81
ANEXOS.....	92

ÍNDICE DE TABLAS

PÁGINA

Tabla 1. <i>Principales curtiembres ubicadas en Ambato</i>	8
Tabla 2. <i>Coordenadas de los puntos de muestreo de zeolita</i>	24
Tabla 3. <i>Composición en porcentaje de masa de las zeolitas naturales</i>	25
Tabla 4. <i>Determinación de los óxidos en porcentaje de masa de la zeolita sintética por FRX</i> ...	26
Tabla 5. <i>Relación Si/Al de las zeolitas naturales y sintética</i>	26
Tabla 6. <i>Área superficial de la zeolita natural y sintética</i>	27
Tabla 7 . <i>Propiedades físicas de las zeolitas</i>	30
Tabla 8. <i>Fases minerales de las zeolitas</i>	31
Tabla 9. <i>Fórmula calculada y fórmula teórica de la zeolita natural</i>	32
Tabla 10. <i>Fórmula calculada y fórmula teórica de la zeolita sintética</i>	32
Tabla 11. <i>Capacidad de Intercambio Teórica de las zeolitas en las muestras</i>	34
Tabla 12. <i>Capacidad de Intercambio Catiónico Total de las zeolitas</i>	37
Tabla 13. <i>Propiedades físicoquímicas del efluente de las curtiembres</i>	40
Tabla 14. <i>Concentración de Cr (VI)</i>	41
Tabla 15. <i>Resultados de FRX de la zeolita natural</i>	46
Tabla 16. <i>Resultados de FRX de la zeolita sintética</i>	47
Tabla 17. <i>Resultados de remoción de cromo (VI) con zeolita natural y sintética activadas sin ajuste de pH</i>	50
Tabla 18. <i>Resultados de remoción de cromo (VI) al usar zeolita natural y activada</i>	50
Tabla 19. <i>Resultados de remoción de cromo (VI) al usar zeolita sintética y activada</i>	51

Tabla 20. <i>Resultados de la pruebas con 50 mL de efluente con zeolita natural y sintética activadas con NaOH.....</i>	51
Tabla 21. <i>Resultados de las pruebas con 100 mL de efluente con zeolita natural y sintética activadas con NaOH.....</i>	52
Tabla 22. <i>Resultados de las pruebas con 150 mL de efluente con zeolita natural y sintética activadas con NaOH.....</i>	52
Tabla 23. <i>Cantidad de Cr(VI) retenida por unidad de masa de adsorbente en 50 mL de efluente.....</i>	54
Tabla 24. <i>Cantidad de Cr(VI) retenida por unidad de masa de adsorbente en 100 mL de efluente.....</i>	55
Tabla 25. <i>Cantidad de Cr(VI) por unidad de masa de adsorbente en 150 mL de efluente.....</i>	55
Tabla 26. <i>Análisis de varianza para la remoción de Cr (VI) de efluentes de curtiembres.....</i>	56
Tabla 27. <i>Concentraciones de Cr(VI) con 5 g de ZN NaOH.....</i>	63
Tabla 28. <i>Concentraciones de Cr (VI) con 10 g de ZN NaOH.....</i>	64
Tabla 29. <i>Concentraciones de Cr (VI) con 20 g de ZN NaOH.....</i>	64
Tabla 30. <i>Datos para la isoterma de Langmuir.....</i>	67
Tabla 31. <i>Características del sistema de adsorción.....</i>	70
Tabla 32. <i>Pérdidas de carga de los accesorios en las tuberías.....</i>	72
Tabla 33. <i>Costo del sistema de adsorción.....</i>	76

ÍNDICE DE FIGURAS

PÁGINA

Figura 1. Unidad estructural básica de la zeolita	16
Figura 2. Curva de ruptura	19
Figura 3. Tobas verdes en el río Guaraguao	24
Figura 4. Muestra de zeolita natural.....	24
Figura 5. Reacción de oxidación de la difenilcarbazida.....	40
Figura 6. Activación de la zeolita natural a) con HCl b) con NaOH	45
Figura 7. Porcentaje de remoción de Cr(VI) con ZN NaOH en 50mL, 100 mL y 150 mL de efluente.....	53
Figura 8. Porcentaje de remoción de Cr (VI) con ZS NaOH en 50mL, 100mL y 150 mL de efluente.....	53
Figura 9. Cantidad retenida de Cr (VI) por unidad de masa de la ZN NaOH en 50 mL, 100 mL y 150 mL	55
Figura 10. Cantidad retenida de Cr (VI) por unidad de masa de la ZS NaOH en 50 mL, 100 mL y 150 mL.....	56
Figura 11. Diagrama estandarizado de Pareto de la remoción de Cr (VI)	57
Figura 12. Ensayo de remoción de Cromo (VI) con zeolita natural activada con NaOH a) concentración inicial b) concentración final	59
Figura 13. Ensayo de remoción de Cromo (VI) con zeolita natural activada con HCl a) concentración inicial b) concentración final	60
Figura 14. Columna con 10 gramos de ZN NaOH.....	63

Figura 15. Concentración de Cr (VI) a un tiempo t	65
Figura 16. Influencia de la altura del lecho en la adsorción de Cr (VI) sobre la ZN NaOH.....	65
Figura 17. Modelo linealizado de Langmuir	67
Figura 18. Sistema de bombeo	70

RESUMEN

Estudio de la remoción de Cr(VI) mediante el uso de zeolita en un sistema por lotes de un efluente de curtiembre. En la etapa inicial, se caracterizaron la zeolita natural (ZN 03) y zeolita sintética (ZS 01), obteniendo una relación Si/Al de 4.64 y 1.60, y con fase predominante de clinoptilolita y faujasita, área superficial de 9.34 y 25.82 m²/g y la capacidad de intercambio catiónico de 84.05 y 188.72 meq/100 g, respectivamente. Se determinaron las propiedades fisicoquímicas del efluente, pH 3.85, DQO 1116 mg/L, conductividad eléctrica 57.9 y TDS 46320 mg/L. Posteriormente, se activaron la ZN 01 y ZN 03 con HCl y NaOH, y mediante pruebas preliminares con una solución sintética de K₂Cr₂O₇ se determinó que la mayor remoción de Cr(VI) tanto para la ZN y ZS fue con activación de NaOH; obteniéndose 82 y 56 % de remoción, respectivamente. Para el efluente real, las pruebas con 1 g de ZN NaOH y ZS NaOH determinaron que la mayor remoción de Cr(VI), de hasta 45 %, se da con ZN NaOH y 100 mL de efluente. Finalmente, se realizaron pruebas en una columna con 5, 10 y 20 g de ZN NaOH y se determinó el tiempo ideal de ruptura, masa del adsorbente y caída de presión en la columna para el diseño del sistema de adsorción, que contaría con 4 torres de adsorción de acero inoxidable y una bomba de diafragma, con un costo preliminar para para la remoción de Cr(VI) de los efluentes de las curtiembres de 46.61 USD/m³.

PALABRAS CLAVE

- **ADSORCIÓN**
- **ZEOLITA**
- **ACTIVACIÓN**

ABSTRACT

The study of process of removal of Cr (VI) by using zeolite in a batch system of a tannery effluent. In the initial stage, natural zeolite (ZN 03) and synthetic zeolite (ZS 01) were characterized, getting a Si/Al ratio of 4.64 and 1.60, and with predominant phase clinoptilolite and faujasite, surface area was 9.34 and 25.82 m²/g and cation exchange capacity was 84.05 and 188.72 meq/100 g respectively. Physicochemical properties of effluent were determined, pH 3.85, DQO 1116 mg / L, electric conductivity 57.9 and TDS 46320 mg / L. Subsequently, zeolites ZN 01 and ZN 03 were activated with HCl and NaOH, by tests with a synthetic solution of K₂Cr₂O₇ was determined that the greatest removal of Cr (VI), for both ZN and ZS was with NaOH, obtaining 82 and 56% respectively. To real effluent, tests with 1 g of ZN NaOH and ZS NaOH determined the highest removal of Cr (VI) up to 45% with ZN NaOH and 100 mL of effluent. Finally, tests were performed in a column with 5, 10 and 20 g of ZN NaOH. Also, the ideal time of rupture, mass of adsorbent and pressure drop in column was determined for design of adsorption system, that will consist of 4 steel stainless adsorption towers and a diaphragm pump, with a preliminary cost of 46.61 USD/m³ to remove Cr(VI) of tanneries effluents.

KEY WORDS

- **ADSORPTION**
- **ZEOLITE**
- **ACTIVATION**

CAPÍTULO I

1. GENERALIDADES

1.1. INTRODUCCIÓN

Una industria muy importante en la provincia de Tungurahua y ciudad de Ambato es la curtiembre, lugar donde se realiza el procesamiento de las pieles de los animales para convertirlas en cuero (Santana, 2016). Esta actividad ha sido clave para el desarrollo de esta provincia, sin embargo, a pesar de los beneficios económicos es una industria que ha afectado al ambiente debido a que la industria de la curtiembre, además de la industria textil aportan aproximadamente el 90 % de la contaminación industrial, debido a que algunas empresas descargan sus residuos tóxicos sólidos o líquidos con un tratamiento inadecuado o sin tratarlos (Gobierno Provincia de Tungurahua, 2016). Las etapas más contaminantes en el proceso de curtiembre son, el pelambre debido a la descarga de efluentes con alta carga orgánica con valores de DBO₅ de hasta 22550 mg/L además de la presencia de sulfuro y cal y la etapa de curtido debido al uso de sales de cromo (Fernández, 2105).

El Cr (VI) es la principal especie de cromo usada en la industria del cuero en las etapas de curtido, este es uno de los iones de los metales pesados más peligrosos por lo que debe ser removido de los efluentes antes de su descarga en el medio acuático, es altamente tóxico y potencial cancerígeno debido a que puede modificar el proceso de transcripción del ADN causando aberraciones cromosómicas (Belay, 2010).

La presente investigación tiene como principal propósito el estudio de la remoción de Cr (VI) de los efluentes de las curtiembres en un sistema por lotes Batch mediante el uso de zeolita natural y sintética, además de analizar las propiedades fisicoquímicas de las zeolitas y el efluente.

Primero se presentan las generalidades, que incluyen temas como: industria del cuero, contaminación hídrica por efluentes de la industria del cuero, tratamiento de cromo (VI) en efluentes de curtiembres y diseño del sistema de tratamiento con adsorción.

Después, se presentan los resultados de la caracterización físico-química y mineralógica de la zeolita natural y sintética mediante análisis de laboratorio, se determinaron elementos mayores en forma de óxido, densidad real y aparente, porosidad, superficie, relación Al/Si, mineralogía y capacidad de intercambio catiónica (CIC).

A la par, se realizó la caracterización química de los efluentes de curtiembres mediante análisis de laboratorio, se determinó pH, conductividad, DQO y concentración de cromo (VI). El análisis de resultados se basó en la comparación con la legislación vigente para límites de descarga a agua dulce y alcantarillado.

Posteriormente, se evaluó la remoción de Cromo VI con zeolita natural y sintética, las pruebas de laboratorio se basan en un diseño experimental 3x3x2. Las pruebas de laboratorio se realizaron con dos zeolitas, la primera una zeolita sintética y la zeolita natural. Se realizaron 3 repeticiones con cada una. Luego, se realizaron pruebas de cantidad de efluente/ masa de zeolita natural y sintética, con 1 g de zeolita y variando la cantidad de efluente 50, 100 y 150 mL. Después, se realizó el análisis de resultados al comparar la concentración de cromo (VI) removida por la zeolita sintética y natural, la más eficiente fue la que redujo la mayor cantidad de cromo en el efluente.

Finalmente, se diseñó un sistema de tratamiento a nivel piloto para la remoción de cromo (VI) de los efluentes de las curtiembres con el uso de la zeolita más eficiente, el cual se basó en la isoterma de Langmuir obtenida a partir de las pruebas en una columna de adsorción, se determinó

la masa de adsorbente, así como el número de columnas de adsorción necesarias y se diseñó un sistema de bombeo y por último se determinó el costo preliminar del tratamiento de los efluentes de las curtiembres mediante adsorción con zeolita.

1.2. JUSTIFICACIÓN DE LA IMPORTANCIA DE LA INVESTIGACIÓN

En el Ecuador, la industria del cuero tuvo un crecimiento de 8.6 % entre 2011 y 2012, las provincias en donde se concentra la mayor producción de cuero son Tungurahua con 76 % del total, seguido por Imbabura, Azuay y Cotopaxi (Ministerio de Industrias y Productividad, 2013). A pesar de los beneficios económicos, la industria del cuero genera un impacto ambiental, debido a que los parámetros de los efluentes no suelen cumplir la norma, en el trabajo de Loor (2017) se reportan valores de DQO 4580 mg/L, DBO₅ 2282.21 mg/L, sulfatos 1201.5 mg/L para los residuos provenientes del proceso de curtido en la Curtiduría Hidalgo ubicada en la ciudad de Ambato. Además, el impacto ambiental se puede incrementar cuando las empresas descargan a los ríos los efluentes industriales sin ningún tratamiento previo.

Para asegurar que las descargas de las empresas no ocasionen contaminación ambiental, existe legislación ambiental en el Territorio Ecuatoriano. En el Anexo 1 del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente-TULSMA (Ministerio del Ambiente, 2015), se especifican los límites de descarga a un cuerpo de agua dulce y al sistema de alcantarillado público, para los dos el límite de cromo hexavalente es 0.5 mg/l, este valor es de fiel cumplimiento para poder realizar la descarga. Si se realiza la descarga del efluente con valores superiores, podría implicar que no existe un tratamiento o que es ineficiente, por lo que el regulado sería objeto de sanciones.

En la industria del cuero, el Cromo (VI) es la principal especie de cromo usada, es aproximadamente 100 veces más tóxico y 1000 veces más mutagénico que el Cr (III), siendo además cancerígeno debido a que modifica el proceso de transcripción del ADN causando aberraciones cromosómicas (Neolaka et al., 2017). El cromo (VI) es extremadamente soluble y móvil en el agua, lo que acelera la tasa de consumo en células tanto de animales como de plantas. El suelo se ve afectado, ya que con la acumulación de cromo produce un efecto tóxico agudo y de largo plazo en los ecosistemas (Nigam et al., 2015).

Debido a su toxicidad, el Cr (VI) deber ser removido de los efluentes, uno de los métodos más empleados es la adsorción debido a su bajo costo de operación. Entre los adsorbentes más usados, se encuentra la zeolita natural debido a su rendimiento efectivo y bajo costo. Las zeolitas naturales poseen características diferentes atribuidas a las formaciones geológicas que existen en diferentes lugares, por lo que cada zeolita posee sus propias características. Sin embargo, la mayoría son aptas para la remoción de metales pesados y su eficiencia es mejorada con la activación de sus poros mediante adición de ácidos, calcinación, entre otros (Neolaka et al., 2017).

Por lo expuesto anteriormente, y para evitar la contaminación en el río Ambato y zonas que tengan influencia de la industria de la curtiembre, es necesario realizar la remoción del cromo (VI) de los efluentes antes de su descarga a los afluentes naturales.

1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Entre 1970 a 1995, la producción global de cuero ligero proveniente de países de bajos ingresos a medios, se incrementó de 35 a 56 % y la producción de materiales de cuero grueso pasó de 26 a

56 %. Alrededor de 72 % de lugares donde se fabrican cuero se encuentran ubicados en el sur de Asia, seguido con 13 % en América del Sur (Azom et al., 2012).

En Ecuador, gran parte de la contaminación de los ríos proviene del sector industrial, debido a los vertidos de efluentes con productos químicos que no cumplen los límites máximos permitidos señalados en el Anexo 1 del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente-TULSMA (Ministerio del Ambiente, 2015). La industria textil y de cuero son las más contaminantes debido a que usan sustancias no biodegradables y tóxicas. El río Ambato es uno de los más contaminados debido a que se descargan aguas provenientes de las curtiembres con elevadas concentraciones de cromo (43.94 mg/L), siendo el límite permitido de 0.032 mg/L (Geo Ecuador, 2008).

En la industria del cuero, las sustancias más ampliamente usadas son las sales de cromo en particular el sulfato de cromo. Desafortunadamente, solo una fracción de estas sales reaccionan con la piel y el resto (85 %) de productos químicos no se incorporan al cuero, lo que genera importantes volúmenes de efluentes líquidos con una combinación compleja de compuestos orgánicos e inorgánicos. Los efluentes de la industria del cuero están catalogados como los más contaminantes dentro de los residuos industriales, ya que estos aportan grandes cantidades de cromo (Belay, 2010).

Por lo expuesto y considerando las elevadas concentraciones de cromo (VI) reportadas por Alegría & Echegaray (2017) para una curtiembre ubicada en la zona de Ambato (21.43 mg/L), se propone remover el croo (VI) mediante el uso de zeolita mediante la técnica de adsorción.

1.4. HIPÓTESIS

¿Es posible la reducción de cromo VI en los efluentes de las curtiembres mediante la adsorción con zeolitas?

1.5. OBJETIVO GENERAL

Plantear un sistema de remoción del cromo VI en los efluentes de las curtiembres mediante el uso de zeolita.

1.6. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analizar las propiedades fisicoquímicas de las zeolitas y efluentes
- Evaluar la remoción de Cromo VI en los efluentes de las curtiembres mediante el uso de zeolita natural y sintética
- Determinar los beneficios del sistema de tratamiento a nivel piloto

1.7. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL

1.7.1. Industria del cuero

En el transcurso del siglo XX principalmente en Estados Unidos, Europa y Argentina la industria del cuero dio un gran paso a la industrialización, por lo que países menos desarrollados principalmente en América Latina y Asia tuvieron que acoplarse a la demanda a pesar de no poseer la tecnología adecuada. Por otro lado, la globalización produjo cambios en el sector de la

curtiembre, debido a la posibilidad de acceder a materias primas de mejor calidad además de precios más competitivos, estos fueron especialmente notorios en países donde el sector de la curtiembre se encontraba poco industrializado (Vidal & Méndez, 2007).

Para adaptarse a estos cambios, en Europa se concentraron en el desarrollo de instituciones tecnológicas enfocadas en la investigación para mejorar la tecnología de la producción del cuero, mientras que América Latina tuvo problemas con un adecuado desarrollo de la industria, principalmente por problemas políticos internos que impidieron un fortalecimiento de la industria, además de las condiciones del mercado impuestas por los principales productores de cuero (Vidal & Méndez, 2007).

En el Ecuador, en la década de los 60 el sector de cuero se caracterizó por tener un desarrollo artesanal, sin embargo, en los años 70 esta actividad se industrializó, los pequeños talleres pasaron a conformar empresas y se empezó a generar cuero de gran resistencia y durabilidad dejando de lado la moda. Debido al proceso de globalización, las empresas empezaron a adaptarse a través de la capacidad y calidad de sus productos para competir con otros países. (Cámara de Industrias de Tungurahua, 2009).

En los años 90, el sector del cuero empieza a tomar fuerza fundando gremios, organismos de cooperación y escuelas de capacitación para apoyar al sector en el proceso de globalización, sin embargo, los sectores artesanales quedaron relegados y sin poder adaptarse rápidamente a los cambios que se requerían (Cámara de Industrias de Tungurahua, 2009).

El sector del cuero atravesó una difícil situación debido a la baja calidad de las materias primas, tecnología antigua, además de ingreso de calzado asiático a precios ínfimos y de baja calidad,

contrabando, venta de saldos en Norteamérica, entre otros. Para contrarrestar esta situación, el Gobierno Ecuatoriano en el año 2009, estableció salvaguardas para proteger esta industria, lo que favoreció económicamente a la provincia de Tungurahua. Además, se articularon acciones entre el sector público y privado, como el acceso a créditos blandos de la banca pública, registro para importadores y exportadores de calzado, construcción de infraestructura productiva, actualización de 115 normas técnicas de estandarización para garantizar la calidad basados en buenas prácticas de manufactura y sanitarias. Con estas medidas, el incremento en las ventas paso de USD 45 millones en 2006 a más de USD 151 millones en 2011 y las exportaciones, de 27 millones a 70 millones en el mismo período (Ministerio de Industrias y Productividad, 2013).

La industria de cuero en Ecuador es una de las más importantes en las provincias centrales del país principalmente en Tungurahua, abarcando aproximadamente el 90 % de la producción nacional. (Cerón, 2011). Las principales curtiembres de Ambato se presentan en la Tabla 1:

Tabla 1.
Principales curtiembres ubicadas en Ambato

Curtiembre	Sector
Tungurahua	Parque Industrial
Díaz	Pisque-Macasto
San José	Izamba
Ecuapiel	Pisque
Aldás	Totoras
Servicueros	Izamba
Hidalgo	Pisque
San Luis	Pisque
Pieles Puma	Izamba
Promepiel	Parque Industrial

Fuente: (Abril, I., 2018)

Proceso de curtido de cuero

En el proceso de curtido con sales de cromo se realizan las siguientes etapas (Pinedo, 2012):

Etapa de ribera: comprende los procesos en los que se elimina el pelo o lana de la piel. Inicia con el almacenamiento de pieles donde la piel es bañada en sal para su conservación. Luego, se realiza el remojo, proceso que se efectúa en botales para quitar de la piel tierra, cloruros, materia orgánica, sangre, estiércol, entre otros. Se usa compuestos químicos como el hidróxido e hipoclorito de sodio, agentes tensoactivos y preparaciones enzimáticas (Pinedo, 2012).

Posteriormente se realiza el pelambre, que tiene como fin eliminar la epidermis y pelaje que recubre la piel sumergiéndola en una solución de sulfuro de sodio y cal manteniendo constante agitación. En esta etapa se produce el desdoblamiento de las fibras a fibrilla lo cual prepara al cuero para la posterior curtición. Estos efluentes presentan el mayor aporte de carga orgánica, además de poseer pH elevado (Ministerio del Ambiente, 2013).

En el desencarnado se realiza la limpieza de la piel eliminando el tejido subcutáneo y adiposo (carne y cebo), con el fin de permitir la correcta penetración de los productos químicos en el curtido. Luego de esta etapa la piel queda con un aspecto blanquecino y presencia de poros (Ramos, 2015).

Etapa de curtido: Comprende las operaciones y procesos para transformar la piel a cuero, existe la generación de un efluente con pH ácido. El proceso de desencalado remueve la cal y sulfuro de la piel, para evitar posibles interferencias en etapas posteriores. Se emplean ácidos como el sulfúrico, clorhídrico, láctico, fórmico, bórico y mezclas, además de las sales de amonio, bisulfito de sodio y detergente. Luego se realiza el piquelado, donde se elimina la cal combinada con el colágeno, la piel es preparada empleando ácido sulfúrico y fórmico para el posterior curtimiento.

El objetivo principal es estabilizar la proteína de la piel para resistir altas temperaturas frente a la descomposición bacteriana y a los agentes externos (Pinedo, 2012).

Posteriormente, se realiza el curtido que estabiliza el colágeno de la piel mediante curtientes (sales de cromo), con lo que la piel se transforma en cuero. La acción del cromo trivalente en medio ácido (ácido clorhídrico) permite convertir la piel en cuero, impidiendo su degradación. Luego el cuero pasa por un proceso mecánico de post-curtición, el cual torna al cuero en uniforme y homogéneo. (Ministerio del Ambiente, 2013).

Etapas de acabado: consiste en los procesos que dan las características necesarias al cuero, comprende el teñido, rebajado, ablandado y acabado del producto. En el teñido se busca dar una coloración determinada al cuero, se usa tintes con base de anilina. El rebajado proporciona al cuero el espesor deseado. El ablandado es una operación mecánica cuyo fin es romper la adhesión entre las fibras y así lograr un cuero más flexible, mejorando el aspecto final. El último proceso, el acabado consiste en una serie de operaciones para obtener las características finales del cuero, como aspecto, color, brillo, tacto, entre otros (Ramos, 2015).

1.7.2. Contaminación hídrica por efluentes de la industria del cuero

La industria del cuero es considerada como una fuente importante de contaminación, principalmente por las aguas residuales provenientes del proceso. Los residuos de la industria de la curtiembre generan serios impactos ambientales en el agua ya que está posee alta demanda de oxígeno, decoloración, y constituyentes químicos tóxicos, entre otros. Los residuos de las curtiembres poseen una mezcla compleja tanto de contaminantes orgánicos como inorgánicos (Mwinyihija, 2010).

Varias sustancias químicas son usadas en el proceso de curtiembre, durante el curado y desinfectado, curtido y recurtido de cueros y pieles. Entre los principales químicos usados son, sulfato de sodio incluyendo agentes humectantes no iónicos, bactericidas, cloruro de amonio, enzimas, sales de cromo entre otros. Cerca del 20 % de los químicos usados en el proceso de curtido es absorbido por el cuero, el resto se descarta como residuo (Azom, et al., 2012).

El cromo en el agua se origina a partir de recursos naturales como la meteorización del suelo, precipitaciones, precipitaciones secas del ambiente y de la escorrentía de los sistemas terrestres. La concentración de cromo en ríos y lagos por lo general es alrededor de $0.5 - 10 * 10^{-9}$ M, en el océano varía entre 0.1 a $16 * 10^{-9}$ M, sin embargo, estas concentraciones pueden subir alarmantemente en áreas contaminadas. La industria del cuero puede contribuir significativamente al incremento de la concentración de Cr si estas se encuentran cerca de sistemas naturales de agua. El cromo como contaminante inorgánico es un metal de transición y puede existir en varios estados de oxidación, siendo el Cr^{+3} y Cr^{+6} las formas más comunes, además de ser las más estables en el ambiente (Kotaś & Stasicka, 2000).

Cerca del 90 % del cuero producido se lo obtiene al usar agentes curtientes como el sulfato básico de cromo. Las sales de cromo en particular el sulfato de cromo son las sustancias curtientes más usada en los procesos industriales. El curtido del cromo convencional produce aguas residuales con alto contenido de cromo (1500-3000 ppm), sin embargo, actualmente existen métodos de curtido más eficientes, estos producen aguas residuales con 500-1000 ppm de cromo. A pesar de la mejora en la tecnología, las concentraciones de cromo que se obtienen están muy por encima de lo que las normas disponen para su cumplimiento, tanto para descarga en un cuerpo de agua dulce

como para la descarga en el alcantarillado, por lo que las plantas de tratamiento utilizadas en esta industria deben ser eficientes para cumplir con los límites en las descargas (Belay, 2010).

En el Ecuador la mayor producción de cuero se concentra en las provincias de la Sierra principalmente en Tungurahua (76 %), Imbabura (13 %), Azuay y Cotopaxi (4%). En la provincia de Cotopaxi se ha generado graves daños en el Río Cutuchi y en el Canal de Riego Latacunga-Salcedo-Ambato debido a las descargas diarias de desechos tóxicos a dichos afluentes principalmente de curtiembres, camales e industrias (Ruiz, M., Mayorga, C., Mantilla, L. & López, P., 2016).

El cromo VI es más tóxico que el cromo III y es reconocido por ser altamente tóxico, mutagénico y cancerígeno para los mamíferos incluyendo los seres humanos, mientras que el cromo III es un elemento traza esencial requerido por los lípidos, glucosa y aminoácidos como un suplemento dietético general. Los seres humanos y los animales confinan el cromo en hígado, pulmones, bazo, riñones, médula ósea, células rojas. Los caminos centrales de excreción del cromo VI son a través del riñón/orina y heces/bilis. Los compuestos de cromo VI son carcinógenos genotóxicos en la naturaleza. La inhalación de compuestos de cromo VI incrementa el riesgo de cáncer a los pulmones (los pulmones son principalmente susceptibles, seguido de los finos capilares en los riñones e intestino) (Nigam et al., 2015).

Además, el efecto del cromo VI en el medio ambiente es muy negativo, debido a su alta solubilidad, movilidad y sensibilidad. Generalmente, los efluentes de las curtiembres poseen una mezcla compleja que contienen tanto compuestos orgánicos como inorgánicos que hacen de la industria de curtiembres un lugar intensivo de contaminación. El cromo VI tiene algunos atributos que lo hacen peligroso, al ser soluble y móvil en el agua afecta en la tasas en consumo de las células

animales y de plantas, al estar disponible para organismos vivos, este puede ingresar al cuerpo por varias vías, consumo, adherencia epidérmica, inhalación y absorción (en el caso de plantas y raíces), acorta el brote de semillas y retrasa la fotosíntesis y acción de las enzimas en las algas debido a la presencia de Cromo VI en concentraciones tan bajas como 10 ppm (Nigam et al., 2015).

1.7.3. Tratamientos de cromo VI en efluentes de curtiembres

Reducción microbiológica de cromo

El tratamiento microbiano involucra todo tipo de microorganismos como bacterias, hongos, entre otros. Estudios han demostrado el potencial de algunas especies de bacteria como las *Pseudomonas*, *Bacillus* y *Arthrobacter* para reducir el nivel de cromo. En sitios contaminados, la capacidad de obtención del cromo está influenciada por procesos como la formación de complejos, oxidación-reducción, precipitación, que a su vez dependen de las actividades microbianas. Sin embargo, la exposición al cromo durante mucho tiempo puede reducir la diversidad microbiana, la población y la actividad. Muchas especies bacterianas que sobreviven en presencia de cromo durante años en sitios contaminados son altamente resistentes al cromo y se consideran importantes para la eliminación del cromo. El cromo (VI) es virulento para los sistemas biológicos debido a su fuerte potencial oxidante que causa daño a las células. Sin embargo, algunos microorganismos en presencia o ausencia de oxígeno reducirán la forma tóxica de Cr (VI) a su forma trivalente. Estos microorganismos se identifican como bacterias reductoras de cromo (CRB). Se demostró que, entre los CRB, los CRB grampositivos son significativamente tolerantes a la toxicidad de Cr (VI) a concentraciones relativamente altas, mientras que los *CRB gramnegativos* son más sensible a Cr (VI) (Nigam et al., 2015).

Reducción biológica de cromo

El proceso de uso de microorganismos para degradar o eliminar contaminantes peligrosos del medio ambiente se conoce como biodegradación o degradación biológica. A pesar de que el Cr (VI) puede ser reducido por algas o plantas, se ha confirmado que los microorganismos del suelo son los más efectivos. Los procesos biológicos son altamente específicos con los requisitos de cultivo y en el momento son difíciles de extrapolar los resultados de un laboratorio a otro. También suele llevar más tiempo que otros tratamientos, como la excavación y la remoción de suelos. Existen numerosos factores que afectan el método de biorremediación, como el agotamiento de sustratos preferenciales, la falta de nutrientes, la toxicidad y la solubilidad de los contaminantes, la reacción química o el potencial de reducción y la interacción microbiana. Los mecanismos por los cuales los microorganismos actúan sobre los metales pesados incluyen la biosorción (absorción de metales a la superficie celular por mecanismos físico-químicos), biolixiviación (movilización de metales pesados a través de la excreción de ácidos orgánicos o reacciones de metilación), bio-mineralización (inmovilización de metales pesados a través de la formación de sulfuros insolubles, etc.), acumulación en la célula y reacciones catalizadas por enzimas (reacciones redox) (Nigam et al., 2015).

Reducción bacteriana de cromo

El cromo hexavalente es tóxico para las bacterias que existen en el suelo o agua contaminada. Las especies bacterianas son capaces de nutrirse en condiciones tóxicas y comúnmente se supone que son tolerantes / resistentes al cromo. Las *Pseudomonas sp.* fueron las primeras bacterias reconocidas en aguas residuales con cromo hexavalente. La resistencia se explica cómo la

capacidad de un microorganismo para persistir a los efectos tóxicos de la exposición al metal, por medio de un mecanismo de desintoxicación formado en respuesta directa a las especies del metal en cuestión. La tolerancia se explica como la capacidad de un microorganismo para soportar la toxicidad del metal por medio de propiedades intrínsecas y/o modificaciones ambientales de toxicidad. El *Bacillus coagulans* aislado de la industria de la galvanoplastia, fue capaz de reducir el Cr (VI) usando una enzima soluble y usando malato como donador de electrones externo. Por lo tanto, se puede decir que las bacterias que están aisladas de suelos altamente contaminados con cromo son útiles para reducir el nivel de cromo (Nigam et al., 2015).

1.7.4. Diseño de sistemas de tratamiento con adsorción

Zeolitas

Las zeolitas son una familia de aluminosilicatos hidratados que pertenecen al subgrupo de los “tectosilicatos”, son altamente cristalinos que al deshidratarse desarrollan una estructura porosa con diámetro de poro mínimo de entre 3-10 Å (Cortés, 2007). Se clasifican en naturales y sintéticas de acuerdo a su procedencia. Las zeolitas sintéticas se distinguen por su proceso de manufacturación, diferenciándose por su materia prima y calidad de productos, entre las más conocidas se tiene Y del grupo FAU, A, X, y, ZSM-5 entre otras. Existen aproximadamente 67 zeolitas naturales, sin embargo, las más conocidas son: analcima, chabazita, heulandita-clinoptilolita, modernita y filipsita. La clinoptilolita es la zeolita más comúnmente reportada (Gelves, 2017).

Su formación, comúnmente se da por alteraciones de rocas volcánicas ricas en vidrio (tobas) con agua dulce en lagos de playa o por agua de mar. La estructura de la zeolita consiste en una

estructura tridimensional compuesta de tetraedros SiO_4 y AlO_4 unidos en los vértices por un átomo de oxígeno (Figura 1) (Erdem, Karapinar & Donat, 2004).

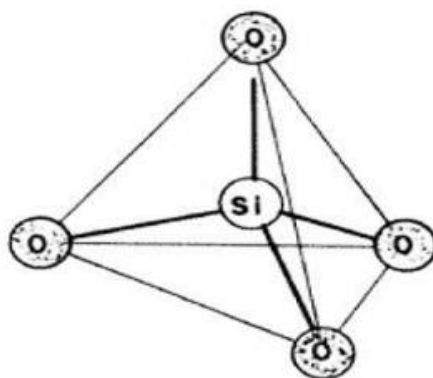


Figura 1. Unidad estructural básica de la zeolita

Fuente: (Georgiev, D., Bogdanov, B., Angelova, K., Markovska, I. & Hristov, Y., 2009)

El reemplazo de Si^{+4} por Al^{+3} produce una carga negativa en la red, esta es balanceada por cationes intercambiables (sodio, potasio o calcio). Estos cationes son intercambiables con ciertos cationes en solución como plomo, cadmio, zinc, manganeso, entre otros. El hecho de que los iones intercambiables de la zeolita son relativamente inocuos la hacen particularmente adecuada para la remoción de metales pesados de los efluentes de aguas (Erdem, Karapinar & Donat, 2004).

Las propiedades de las zeolitas son (Rosales, 2014):

-Porosidad: debido a la estructura microporosa formada por canales y cavidades regulares y uniformes, lo cual le hace presentar una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa.

-Intercambio iónico: dependiente de la naturaleza de la especie catiónica, la carga y tamaño del catión, la temperatura, la concentración de las especies catiónicas en solución, la especie aniónica asociada al catión y las características estructurales de la zeolita.

-Adsorción: La alta eficiencia de adsorción se encuentra relacionada con la gran superficie interna que posee, cuando el tamaño del poro decrece se produce un incremento significativo del potencial de adsorción ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes de poro.

Adsorción

En el proceso de adsorción, las moléculas del adsorbato llegan desde afuera del adsorbente y se difunden dentro de las partículas de este para ocupar completamente los sitios de adsorción.

Existen cuatro pasos consecutivos principales en el proceso de adsorción sobre adsorbentes porosos (Cortés, 2007):

- 1) El primer paso es el transporte del adsorbato, o soluto en la fase líquida. Generalmente es rápido debido a la agitación.
- 2) El segundo paso es el transporte a través de la película fija del líquido en el exterior del adsorbente (difusión de película)
- 3) El tercer paso es la difusión del adsorbato dentro de los poros del adsorbente (difusión de poro), exceptuando la pequeña cantidad de adsorción que ocurre en la superficie externa del adsorbente después del transporte a través de la capa exterior.
- 4) Por último, la adsorción del soluto en la superficie interna del adsorbente.

Proceso de adsorción en columnas de lecho fijo

En el proceso de adsorción se debe tener en cuenta cómo se desarrolla el proceso en un lecho fijo debido a que el problema principal es el desgaste del adsorbente en el tiempo hasta su saturación. Es así, que existe una frontera entre el lecho saturado que es el más cercano a la entrada del fluido y el no saturado que es el que se encuentra más lejano, esta región se denomina *zona de adsorción* donde los cambios de concentración se hacen significativos y de esta depende la rapidez del proceso. Al transcurrir el tiempo, la zona de adsorción se desplaza a través del lecho hacia la parte inferior a velocidad constante, generalmente menor que la velocidad del fluido (Cárdenas & Ortega, 2015).

El sistema alcanza el punto de ruptura cuando la parte inferior de la zona de adsorción alcanza el fondo del lecho y la concentración del adsorbato en el efluente comienza a cambiar abruptamente. Cabe indicar, que el punto de ruptura es el valor máximo de concentración del adsorbato que se puede permitir a la salida de la columna, por lo que el lecho fijo suele operar hasta este punto y es necesario interrumpir el flujo y conducir el mismo a otra unidad de adsorción, sin embargo, con frecuencia se toma como punto de ruptura al 5 % de la concentración del soluto en la alimentación, y en el punto de saturación como el 95 % (Cárdenas & Ortega, 2015).

El punto de ruptura decrece al aumentar el tamaño de partícula del adsorbente, al incrementar el flujo de fluido a través del lecho y la concentración inicial del adsorbato a la entrada (Rodas & Ñurinda, 2016).

La curva de ruptura resulta de graficar la relación del perfil de concentración del adsorbato frente al tiempo que el fluido se demora en abandonar el lecho (Figura 2) (Cárdenas & Ortega, 2015).

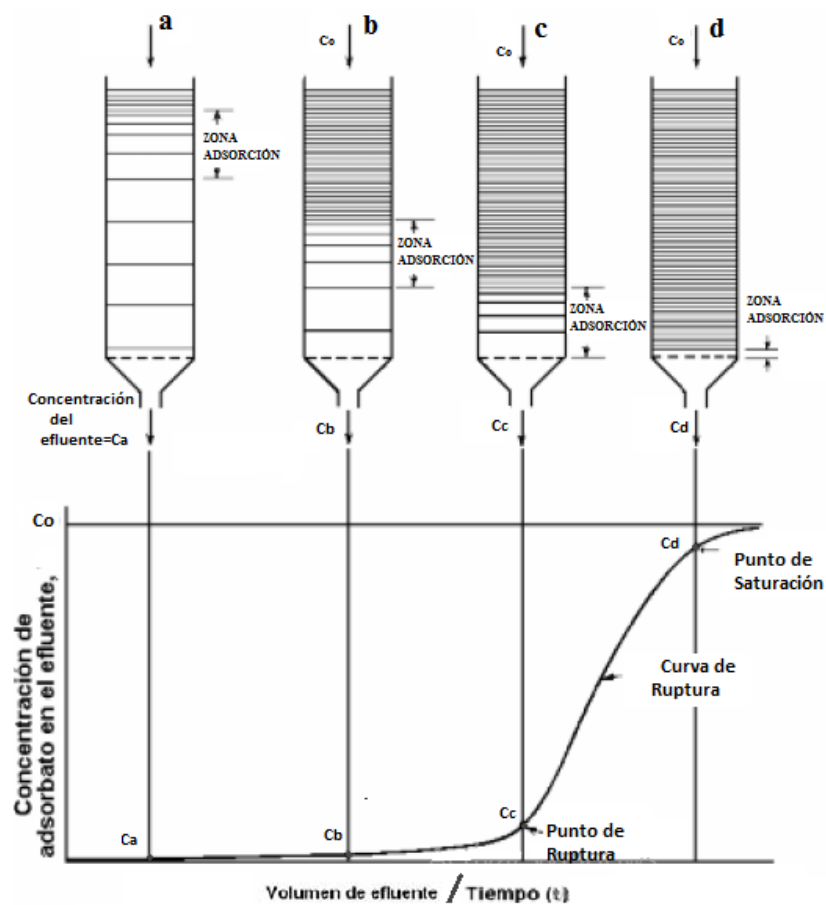


Figura 2. Curva de ruptura
Fuente: (Cárdenas, S. & Ortega, G., 2015)

Para el diseño de la torre de adsorción se determina el tiempo ideal de ruptura de la columna mediante la Ecuación 1 (Castelló, 2017):

$$t_{id} = \frac{q_{eqe} * m_A}{C_e * Q} + \frac{V_R * \varepsilon_B}{Q} \quad [1]$$

Donde:

q_{eqe} : carga de adsorbente en equilibrio directo con la concentración de entrada en la columna

(g/g)

m_A : masa del adsorbente

C_o : concentración de entrada en la columna (g/m^3)

Q : caudal de entrada a la columna (m^3/min)

ε_B : porosidad del adsorbente (adimensional)

La carga de adsorbente en equilibrio directo con la concentración de entrada en la columna (q_{eqe}) se determina con la Isoterma de Langmuir mediante la gráfica $C_f/(x/m)$ vs C_f . La constante b y q_m (concentración del adsorbato sobre el adsorbente), se determinan mediante la ecuación de la recta.

La carga de adsorbente en equilibrio directo con la concentración de entrada en la columna (q_{eqe}) se determina con la Ecuación 2

$$q_{eqe} = \frac{q_m * b * C_o}{1 + b * C_o} \quad [2]$$

La masa del adsorbente para la columna se determina mediante la Ecuación 3:

$$m_A = V_R * \rho_p * (1 - \varepsilon_B) \quad [3]$$

Donde:

V_R : volumen de la columna (m^3)

ρ_p : densidad aparente del adsorbente (g/m^3)

La caída de presión en la columna se determina mediante la ecuación de Ergun (Castelló, 2017):

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150 * \mu_L * v_F (1 - \varepsilon_B)^2}{d_p^2 * \varepsilon_B^3} + \frac{1.75 * \rho_L * v_F^2 (1 - \varepsilon_B)}{d_p * \varepsilon_B^3} \quad [4]$$

Donde:

ΔP : caída de presión (Pa)

L : longitud de la columna (m)

μ_L : viscosidad del fluido (g/(m*min))

ρ_L : densidad del fluido (g/m³)

v_F : velocidad superficial del fluido (Q/S) (m/min)

El efluente debe ser bombeado desde el lugar donde se encuentra hacia el sistema de adsorción, la altura de la bomba se determina con la Ecuación 5 denominada ecuación de Bernoulli.

$$\frac{P_1}{\gamma} + z_1 + \frac{v_1^2}{2g} + H_B = \frac{P_2}{\gamma} + z_2 + \frac{v_2^2}{2g} + h_{f_t} \quad [5]$$

Donde:

P_1 : presión en el tanque del almacenamiento del efluente (Pa)

z_1 : altura en el fondo del TK-1 (m)

v_1 : velocidad en el tanque de almacenamiento del efluente (m/s)

γ : peso específico del efluente (N/m³)

H_B : altura de la bomba (m)

P_2 : presión en el tanque del almacenamiento del efluente tratado (Pa)

v_2 : velocidad a la entrada del tanque de almacenamiento del efluente tratado (m/s)

z_2 : altura en el nivel superior del TK-2 (m)

hf_t : pérdidas de carga totales (m)

CAPÍTULO II

2. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y MINERALÓGICA DE LA ZEOLITA

2.1.MUESTREO DE LA ZEOLITA

Trabajos previos describieron la clinoptilolita en la formación de Cayo en la circunvalación Perimetral (Vía Perimetral) y en el campus de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (Universidad ESPOL) cerca de Guayaquil. La formación del Cayo se extiende sobre un área de más de 10000 km y se encuentra en la cordillera Chongón-Colonche provincia de Guayas (Machiels, et al., 2008).

Se han reportado altos porcentajes de zeolita tipo Heulandita y Clinoptilolita en el río Guaraguao ubicado dentro de la estribación norte de la Cordillera Chongón-Colonche, se realizó una salida de campo a este lugar, el acceso se lo realizó desde la vía a la Costa en el Sector de Casas Viejas, por un camino de segundo orden hasta aproximadamente el sector de San Antonio de los Cerros que colinda con el bosque protegido Cerro Blanco (Instituto Nacional de Investigación Geológico Minero Metalúrgico, 2014).

Debido a la época de verano, el río Guaraguao no presentaba mucha agua por lo que se facilitó el acceso al mismo, y se buscó visualmente tobas verdes llamadas localmente “lutita verde” (Figura 3), mismas que también fueron golpeadas con el martillo para apreciar de mejor manera las muestras que iban a ser recolectadas (Figura 4).



Figura 3. Tobas verdes en el río Guaraguao

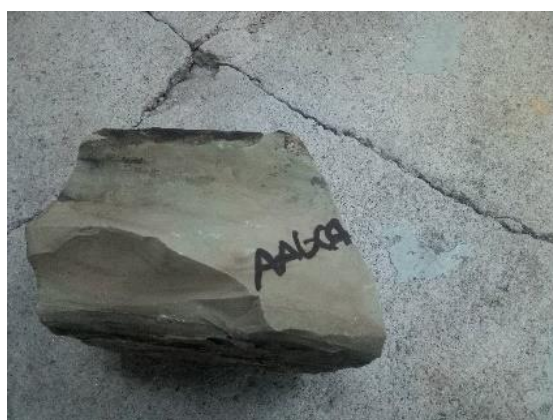


Figura 4. Muestra de zeolita natural

Se recolectó las muestras en 3 puntos, la ubicación de los puntos de muestreo se realizó con el equipo GPS Garmin eTrex 10 portátil, las coordenadas de los puntos de muestreo se indican en la Tabla 2 y el mapa de la ubicación de los puntos en el Anexo I.

Tabla 2.
Coordenadas de los *puntos de muestreo de zeolita*

Muestra	Coordenada X	Coordenada Y	Coordenada Z	Error(m)
ZN-01	592485	9769638	3	
ZN-02	592337	9770218	175	3
ZN-03	592124	9770190	198	

Al momento de la recolección de las muestras, estas fueron golpeadas con el martillo obteniéndose pedazos grandes de roca, la cantidad por punto fue aproximadamente de 1.5 kg. Las muestras fueron guardadas en fundas resistentes de plástico etiquetadas, para posteriormente ser llevadas al laboratorio para la reducción del tamaño y realización de análisis.

La zeolita sintética se adquirió a la compañía Meiqi Industry & Trade Co., LTD ubicado en la provincia Henan en la China

A las zeolitas naturales se les ha denominado ZN, mientras que a la zeolita sintética ha sido nombrada como ZS.

2.2.DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LA ZEOLITA

2.2.1. Determinación de la composición química por FRX

La composición química de los óxidos (porcentaje de masa) presentes en las zeolitas naturales (Tabla 3) y sintética (Tabla 4) fueron determinadas mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) en el equipo de marca BRUKER modelo S8 TIGER en el laboratorio químico del Instituto de Investigación Geológico y Energético (IIGE).

Tabla 3.

Composición en porcentaje de masa de las zeolitas naturales

Muestra	Na ₂ O (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	Mn ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	PPC (%)
ZN 01	2.43	2.74	12.09	48.74	0.20	<0.05	0.83	8.12	0.70	0.18	7.64	13.22
ZN 02	1.68	3.13	12.64	50.21	0.19	<0.05	0.71	5.74	0.70	0.15	7.40	14.22
ZN 03	0.99	2.10	11.04	58.08	0.19	<0.05	0.70	4.84	0.43	0.08	4.25	13.59

Tabla 4.

Determinación de los óxidos en porcentaje de masa de la zeolita sintética por FRX

Muestra	Na ₂ O (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	Mn ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	PPC (%)
ZS 01	>11.00	2.55	24.04	43.45	0.06	<0.05	0.65	0.44	0.11	0.03	0.73	16.05

La Tabla 5, muestra los resultados para las zeolitas naturales y sintética de la relación Si/Al determinado a partir de los resultados de los porcentajes de óxidos de aluminio (Al₂O₃) y silicio (SiO₂).

Tabla 5.

Relación Si/Al de las zeolitas naturales y sintética

Muestra	Si/Al
ZN 01	3.55
ZN 02	3.51
ZN 03	4.64
ZS 01	1.60

Tanto para la zeolita natural como para la sintética, los resultados por XRF muestran que existe una presencia mayoritaria de sílice y alúmina. Para la zeolita natural, el calcio, hierro y magnesio presentan porcentajes apreciables mientras que la zeolita sintética el magnesio presenta un valor sobre el 2 %. El magnesio, calcio y potasio pueden ser intercambiados con otros iones, metálicos y no metálicos, mientras que el resto de elementos son impurezas que ocupan los poros de la zeolita.

Cabe indicar, que las zeolitas al presentar mayor relación Si/Al tienen mejor estabilidad en medio ácido y menor hidrofiliidad (afinidad por el agua) debido a que una cantidad reducida de Al ocasiona que las cargas negativas disminuyan y por tanto existe menor atracción hacia los dipolos de la molécula de agua (Lemus, Soler & Pina,2008). Por lo que, en este estudio la zeolita natural tendría mejor estabilidad en medio ácido.

De las zeolitas naturales, la seleccionada para este estudio fue la ZN 03 debido a su mayor estabilidad en medio ácido. La relación Si/Al para la zeolita natural ZN 03 es 4.64 y para la zeolita sintética ZS 01 es 1.60. El International Zeolite Association, (2017) indica que la relación Si/Al= 4 corresponde a una zeolita tipo heulandita y la relación Si/Al >4 a una clinoptilolita, por lo que la ZN 03 puede ser de uno de estos dos tipos de zeolita.

2.2.2. Determinación del área de superficie

El área superficial es la superficie disponible donde las moléculas de un gas (N_2) pueden ser retenidas fácilmente por el sólido bajo ciertas condiciones de presión y temperatura (Vilarrasa, 2014). Esta área superficial fue determinada mediante el método BET desarrollado por Branauer, Emmet y Teller para la zeolita natural y sintética, en la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Central en el equipo Micromeritis Autochem 2920. Los resultados del área superficial se indican en la Tabla 6:

Tabla 6.
Área superficial de la zeolita natural y sintética

Parámetro	ZN 03	ZS 01
Área superficial (m^2/g)	9.34	25.82

Según los resultados, la zeolita sintética ZS 01 posee un área superficial de 25.82 m^2/g , valor relativamente bajo ya que existen datos de zeolitas sintéticas que pueden tener áreas hasta de 780 m^2/g (Boycheva & Zgureva, 2016).

Para zeolitas naturales Jiménez, 2004, reporta áreas superficiales de 7.1 y 3.7 m^2/g para zeolita

heulandita potásica y clinoptilolita potásica respectivamente, valores inferiores a comparación de 9.34 m²/g de del área superficial de la zeolita natural ZN-03.

Hernández et al., (2010) reporta valores de área superficial de 31.8, 30.8 y 18.4 g/m² para zeolitas naturales con presencia mayoritaria de clinoptilolita y trazas de modernita provenientes de nuevos yacimientos ubicados en México, valores superiores al de la ZN-03.

2.2.3. Determinación de las propiedades físicas de las zeolitas

Determinación de la densidad aparente y real

Para la determinación de la densidad aparente y real, se utilizó la balanza analítica BOECO con precisión ± 0.0001 , probeta graduada de 10 mL con precisión 0.1 mL, matraz volumétrico aforado de 100 mL, vaso de precipitación, y las ecuaciones [6] y [7] (Huanca et al., 2018).

Para la determinación de la densidad aparente se utilizó el método de desplazamiento de aire:

- Se pesó una cantidad aproximada de 5 gramos
- Se midió el volumen de la muestra en una probeta de 10 mL.
- Se dio pequeños golpes hasta que la muestra quede lo suficientemente compactada en la probeta, se registró el volumen final

Se determinó la densidad aparente mediante la Ecuación 6:

$$\rho_{ap} = \frac{m}{V} \quad [6]$$

Donde:

m: masa de la muestra (g)

V: volumen resultante de la muestra después del desplazamiento de aire (mL)

Para la determinación de la densidad real se utilizó el siguiente procedimiento:

- Se pesó un matraz de 50 mL limpio y seco (W1)
- Se colocó 1 gramo de la muestra en el matraz y se pesó (W3).
- Se llenó el matraz que contenía la muestra, con agua destilada hasta el nivel marcado de la graduación.
- Se sacudió el matraz suavemente para eliminar las burbujas de aire y luego se pesó (W4)
- Se vació el matraz, se lavó, se secó.
- Se llenó con agua destilada hasta el nivel marcado de la graduación, se pesó (W2).

Se determinó la densidad real mediante la Ecuación 7:

$$\rho_r = \frac{W_3 - W_1}{(W_2 - W_1) - (W_4 - W_3)} * \rho_{agua} \quad [7]$$

El procedimiento para determinar la densidad aparente y real fue realizado a tres muestras en total.

Determinación del porcentaje de porosidad

La porosidad se determinó a partir de la relación que se muestra en la Ecuación 8 (Huanca et al., 2018):

$$\% P = \left[1 - \left(\frac{\rho_{ap}}{\rho_r} \right) \right] * 100 \quad [8]$$

Donde:

P: porosidad

ρ_{ap} : densidad aparente

ρ_r : densidad real

Las propiedades físicas de las zeolitas se indican en la Tabla 7:

Tabla 7 .
Propiedades físicas de las zeolitas

Muestra	ρ_{ap} (g/cm ³)	ρ_r (g/ cm ³)	% P
ZN 03	0.84	2.26	62.98
ZS 01	0.78	1.88	58.45

La densidad de la zeolita natural es levemente superior a la de la zeolita sintética, por lo que el porcentaje de porosidad es mayor en la natural con un valor de 62.98 %. Un producto hecho de clinoptilolita expandible reportó densidades tan bajas como 0.8 g/ cm³ y porosidades de más del 65 %, por lo que la densidad y porosidad determinada para la zeolita natural ZN 03 poseen valores similares a datos históricos (Mosqueda, 1997).

2.3.IDENTIFICACIÓN DE LA MINERALOGÍA DE LA ZEOLITA

La identificación de fases minerales se realizó mediante Difracción de Rayos X (DRX), en la cual se realizó la identificación y cuantificación del contenido de las distintas fases cristalinas. El ensayo fue realizado en el Sistema de Difracción de Rayos X Modelo D8 Advance Marca Bruker.

Las zeolitas usadas para la parte experimental fueron la zeolita natural ZN 03 y la zeolita sintética ZS 01, los resultados de las fases minerales se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8.
Fases minerales de las zeolitas

Muestra	Cuarzo (%)	Grupo Plagioclasa (Albita-Anortita) (%)	Grupo K-Feldespatos (Ortoclase, Microclina, Sanidina) (%)	Moscovita (%)	Clinoptilolita/Heulandita (%)	Estilbita (%)	Faujasita (%)
ZN 03	18.1	20.8	-	2.6	43.9	10.8	3.8
ZS 01	6.2	-	37.4	-	-	-	56.4

La zeolita natural (ZN 03) posee una composición mayoritaria de clinoptilolita/heulandita según resultados de DRX, está constituida de heulandita de alta sílice al tener masa porcentual de $Ca \gg Na > K$, y además también posee clinoptilolita de baja sílice (Ca-Clinoptilolita) debido a la relación Si/Al de 4.64 % (Jiménez, 2004).

La zeolita sintética (ZS 01) posee una composición mayoritaria de faujasita según los resultados de DRX, además que la relación Si/Al es de 1.60 valor dentro del rango del grupo faujasita (Jiménez, 2004).

Para determinar las fórmulas teóricas de la zeolita natural ZN 03 y zeolita sintética ZS-01, se realizaron los siguientes cálculos (Morante, 2004):

- El porcentaje de masas de oxígeno se determinó restando de 100 la sumatoria de la masa porcentual de los elementos y la pérdida de calcinación equivalente a la pérdida de agua por calcinación. Para el caso de la zeolita natural ZN 03 sería: $100 - 42.37 - 13.59 = 44.02$, este valor se dividió para el peso atómico del oxígeno $44.02/16 = 2.751$.
- Cada uno de los porcentajes en masa se dividió para su propio peso atómico, el valor resultante fue multiplicado por 72 (método de O_{72}) y dividido para el factor previamente obtenido (2.751). Para el caso del Si sería: $(27.15/28.09 * 72/2.751) = 25.29$

Las formulas químicas calculadas y teóricas de las zeolitas ZN 03 y ZS 01 fueron determinadas a partir de los resultados de la composición química de los óxidos mediante FRX, estas se indican en las Tablas 9 y 10:

Tabla 9.
Fórmula calculada y fórmula teórica de la zeolita natural

Zeolita	Fórmula								
ZN 03	Na _{0.84}	K _{0.39}	Ca _{2.3}	Mg _{1.4}	Fe _{1.4}	Al _{5.7}	Si _{25.29}	O ₇₂	19.76 H ₂ O
Heulandita-Ca ¹	Na ₁	K	Ca ₄	Mg	Fe	Al ₉	Si ₂₇	O ₇₂	24 H ₂ O
Clinoptilolita-Ca ¹	Na	K	Ca ₃	Mg	Fe	Al ₆	Si ₃₀	O ₇₂	20 H ₂ O

¹ Las fórmulas químicas teóricas de la zeolita tipo Heulandita-Ca y Clinoptilolita-Ca fueron tomadas de Downs, R.T. (2006)

Tabla 10.
Fórmula calculada y fórmula teórica de la zeolita sintética

Zeolita	Fórmula								
ZS-01	Na _{3.43}	K _{0.13}	Ca _{0.1}	Mg _{0.1}	Fe _{0.1}	Al _{4.6}	Si _{6.99}	O ₂₄	8.62 H ₂ O
Faujasita-Mg ¹	Na ₂	K ₂	Ca ₂	Mg ₂	Fe	Al ₁₂	Si ₁₂	O ₂₄	15 H ₂ O

¹ La fórmula química teóricas de la zeolita tipo Faujasita-Mg fue tomada de Downs, R.T. (2006)

En la Tabla 9 se puede observar que existe diferencia ente los valores calculados de los elementos de la fórmula química con los teóricos, principalmente debido a que la zeolita natural ZS 03 tiene una combinación de fases minerales reflejado en los resultados de DRX. Sin embargo, se puede considerar que en la zeolita natural ZN 03 predomina la clinoptilolita debido a que los átomos de los distintos elementos químicos son los que más se aproximan a la fórmula química teórica.

En la Tabla 10 se puede observar que también existe diferencia ente los valores calculados de los elementos de la zeolita sintética ZS 01 con la formula empírica, esto se debe principalmente a

que la fórmula teórica está determinada para minerales naturales y puros, mientras que la zeolita es sintética, además presenta el grupo K-Feldespatos de acuerdo a los resultados de XRD, que no presentan las zeolitas naturales de este estudio.

2.4. CUANTIFICACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC)

La capacidad para intercambiar cationes se debe a que la presencia de iones de aluminio trivalentes sustituyendo silicio tetravalente en los tetraedros origina un desbalance de cargas en la estructura de la zeolita, caracterizado por un exceso de cargas negativas. Para compensar este exceso de cargas, las zeolitas incorporan en sus estructuras cationes tipo Na^+ , K^+ y Ca^{2+} . La zeolita llega a tener una elevada capacidad de intercambio catiónico (CIC) al ser estos cationes fácilmente intercambiables por otros, además que la neutralidad se consigue (Paredes, 2014).

La capacidad de intercambio catiónico es una medida del número de cationes por el peso de unidad disponible para dicho intercambio, expresado generalmente como miliequivalentes/100 g de zeolita en este caso (Paredes, 2014).

2.4.1. Capacidad de Intercambio teórica (TEC)

Para determinar la Capacidad de Intercambio teórica (TEC) se considera el contenido de aluminio de la zeolita y su masa molecular, mediante la Ecuación 9 (Morante, 2004):

$$TEC = \frac{e_{Al} * 1000}{P_m} * 100 \quad [9]$$

Donde:

e_{Al} : átomos de aluminio en la fórmula de la zeolita (equivalentes/ mol)

P_m : masa molecular de la zeolita (g/mol)

1000: factor para expresar el resultado en meq

100: para referir el resultado a 100 g de zeolita

La capacidad de intercambio teórica se determinó en base a las fórmulas teóricas determinadas para la zeolita natural ZN 03 y zeolita sintética ZS 01, en la Tabla 11 se presentan los resultados:

Tabla 11.

Capacidad de Intercambio Teórica de las zeolitas en las muestras

Muestra	e_{Al} (eq/mol)	P_m (g/mol)	TEC (meq/100 g)
ZN 03	5.7	2556.83	222.93
ZS 01	4.6	950.03	484.20

En la Tabla 11, se puede apreciar que la capacidad de intercambio teórica de la zeolita sintética ZS 01 es 484.20 meq/100 g, es mayor que la zeolita natural en 2.17 veces.

2.4.2. Determinación de la capacidad de intercambio catiónico-método del cloruro de amonio

Para determinar la capacidad de intercambio catiónico se basó en la Norma Cubana NC 626:2008 “Zeolitas naturales-Determinación de la capacidad de intercambio catiónico total-Método del cloruro de amonio” (Oficina Nacional Cubana, 2008).

Los reactivos utilizados son:

- Solución de hidróxido de sodio 0.1 M
- Solución de ácido clorhídrico 0.1 M
- Solución de cloruro de amonio 0.1 M, ajustada a pH 7.
- Solución de formaldehído 40 % V/V, neutralizada utilizando fenolftaleína como indicador colorimétrico y para ajustar el pH solución de ácido clorhídrico y ácido nítrico
- Solución de fenolftaleína al 0.1 % V/V
- Solución indicadora de naranja de metilo 0.1 % V/V.

Los materiales utilizados son:

- Balanza analítica con precisión de 0.0001 g
- Agitador rotatorio
- Bureta de 50 mL con precisión de ± 0.1 mL
- Estufa con temperatura regulable a $120\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Matraces Erlenmeyer de 250 mL
- Pesafiltro

Para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la zeolita se siguió el siguiente procedimiento:

1. Pesar $2.5\text{ g} \pm 0.0001\text{ g}$ de zeolita, de granulometría entre 0,1 mm y 1 mm.
2. Trasvasar a un matraz Erlenmeyer de 250 mL.
3. Añadir 100 mL de solución de cloruro de amonio 0.1 M a pH 7.
4. Tapar el matraz y agitar moderadamente en el agitador durante 1 h, dejar en reposo por 24 h.

5. Filtrar la solución en un filtro de filtración lenta, recoger el filtrado en un matraz Erlenmeyer de 250 mL.
6. Añadir 2 gotas de anaranjado de metilo, neutralizar la solución con ácido clorhídrico hasta que aparezca un color rojo anaranjado.
7. Anadir 5 mL de formaldehído y 2 gotas de fenolftaleína, valorar la disolución con hidróxido de sodio hasta que adquiera un color rojo púrpura.
8. Añadir 5 mL de formaldehído para observar si la disolución cambia de color, si ocurre, valorar nuevamente con hidróxido de sodio hasta que adquiera un color rojo púrpura.
9. En paralelo, se realiza tres ensayos en blanco, siguiendo el mismo procedimiento sin adición de la muestra.

Para determinar la Capacidad de Intercambio Catiónico Total en meq/100g se utiliza la Ecuación

10:

$$CICT = \frac{(V_1 - V_2) * M * 200}{P_M} * K \quad [10]$$

Donde:

V_1 : Media aritmética de los volúmenes de disolución de hidróxido de sodio consumidos en la valoración de los ensayos en blanco (mL)

V_2 : Volumen de hidróxido de sodio consumido en la valoración de las muestras (mL)

M : Molaridad de la solución de hidróxido de sodio (0.1M)

P_M : Peso de la muestra (g)

K : coeficiente de recálculo para la muestra seca

El coeficiente de recálculo para la muestra seca se determina mediante la Ecuación 11:

$$K = \frac{100}{100 - \%H} \quad [11]$$

El porcentaje de humedad (%H) representa el agua higroscópica existente en cada muestra, para determinarla se sigue el siguiente procedimiento:

1. Pesar 3 ± 0.02 g de muestra e introducir en un pesafiltros previamente pesado.
2. Colocar en una estufa a una temperatura de $120 \text{ }^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ por 4 horas.

El porcentaje de humedad (%H) se determina mediante la Ecuación 12:

$$\%H = \frac{P_1 - P_2}{PM} * 100 \quad [12]$$

Donde:

P1: Peso de la muestra más el pesafiltro inicial

P2: Peso de la muestra secada más el pesafiltro

PM: Peso de la muestra inicial

El procedimiento para determinar la capacidad de intercambio catiónica (CIC) se realizó a tres muestras en total y los resultados se muestran en la Tabla 12:

Tabla 12.
Capacidad de Intercambio Catiónico Total de las zeolitas

Muestra	CICT (meq/100 g)
ZN 03	84.05
ZS 01	188.72

Las zeolitas sintéticas con baja relación Si/Al como la faujasita, chabazita, 4A entre otros, tienen alta capacidad de intercambio catiónico (Ahamed & Asiri, 2019), lo cual se observa en la Tabla 12 ya que la CICT para la ZS 01 es 2.24 veces mayor que la de la zeolita natural ZN 03. En este caso la zeolita sintética tipo faujasita posee mayor capacidad para intercambiar cationes que la zeolita natural tipo clinoptilolita. La capacidad de intercambiar cationes es directamente proporcional al número de átomos de Al presente en la estructura tetraédrica, la relación $\text{Si/Al} > 4$ resulta en una capacidad de intercambio iónico relativamente baja, cuyo mayor valor pertenece a la ZN 03 (Mosqueda, 1997). Además, al compararlos con los teóricos (Tabla 11) son alrededor de 2.5 veces menores, debido a que las muestras de zeolita contienen impurezas y cuarzo.

CAPÍTULO III

3. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS EFLUENTES DE LAS CURTIEMBRES

3.1.MUESTREO DE LOS EFLUENTES DE LAS CURTIEMBRES

El muestreo se realizó en una empresa de curtición en el cantón Ambato, parroquia Unamuncho sector Puerto Arturo. La muestra del efluente fue tomada directamente del bombo del proceso de curtición a una temperatura de salida del proceso de 40 °C. El proceso de curtición se trabaja por lotes y produce aproximadamente 3 m³ de efluentes.

3.2.DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LOS EFLUENTES

La determinación del potencial de hidrógeno (pH), se realizó con el medidor portátil HACH modelo HQ40D.

El DQO se determinó en el espectrofotómetro HACH DR 2800.

La determinación de la conductividad se realizó con el medidor portátil HACH HQ40d.

A partir de la conductividad se determinó los sólidos totales disueltos (TDS) mediante la Ecuación 13 (Fipps, 2003):

$$TDS = EC * 800 \qquad \text{Si } EC > 5 \frac{dS}{m} \qquad [13]$$

Donde:

TDS: Sólidos totales disueltos (mg/L)

EC: Conductividad Eléctrica (dS/m)

Los resultados de las propiedades fisicoquímicas de los efluentes de curtiembres se presentan en la Tabla 13:

Tabla 13.
Propiedades físicoquímicas del efluente de las curtiembres

Parámetro	Valor medido	AM 097
pH	3.85	6.5-9
DQO (mg/L)	1116	40
Conductividad eléctrica (mS/cm)	57.9	NA
TDS (mg/L)	46320	NA

3.3. CUANTIFICACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CROMO (VI) EN LOS EFLUENTES

La cuantificación de Cromo (VI) se realizó mediante la técnica de espectrofotometría UV-VIS, tomando como referencia el método 3500-Cr B, a una longitud de onda de 540 nm (APHA, 2012). Se utilizó un fotómetro multiparamétrico HI 83099 + DQO HANNA, la concentración de Cromo (VI) fue determinada usando el método colorimétrico de difenilcarbazida. El método se basa en la reacción de los iones hexavalentes de cromo en medio ácido con 1,5 difenilcarbazida (Figura 5) para formar un complejo rojo – violeta de composición desconocida.

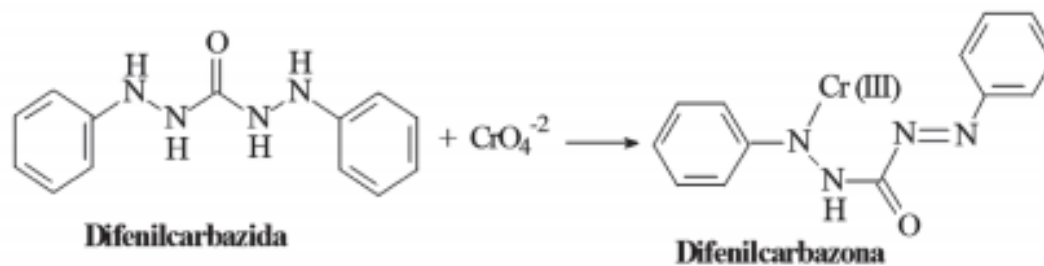
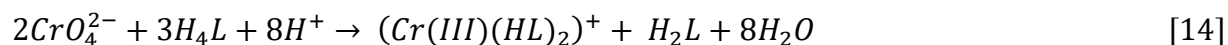


Figura 5. Reacción de oxidación de la difenilcarbazida (Gil, 2012)

En la reacción, el cromo (VI) se reduce a cromo (III) y oxida la difenilcarbazida a difenilcarbazona. Los iones de cromo (III) se combinan con la forma enol de la carbazona formando el complejo rojo violeta de color intenso (Ecuación 14) (Gil 2012).



Donde:

H₄L: 1,5 difenilcarbazida

H₂L: 1,5 difenilcarbazona

La reacción [14] permite cuantificar la cantidad de Cr(VI) presente en la muestra, ya que el complejo se forma exclusivamente con el de Cr(III) resultante de la reacción, si existiera Cr (III) en la muestra original este no reaccionaría con la difenilcarbazona. Es decir, únicamente se forma la difenilcarbazona proveniente de la transformación de Cr (III) a Cr(VI) (Rosales, 2014).

La concentración de cromo (VI) determinada se presenta en la Tabla 14 donde se ha incluido el valor referencial del límite máximo permisible del Acuerdo 097:

Tabla 14.
Concentración de Cr (VI)

Parámetro	Valor medido	AM 097
Cr (VI) (mg/L)	0.6	0.5

3.4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS EFLUENTES

Los valores determinados en la Tabla 11 como el potencial de hidrógeno (pH) y demanda

química de oxígeno (DQO) fueron comparados con el Acuerdo Ministerial 097 “Refórmese el Texto Unificado de Legislación Secundaria” Tabla 2: Criterios de Calidad Admisibles para la Preservación de la Vida Acuática y Silvestre en Aguas Dulces, Marinas y de Estuarios (Ministerio del Ambiente, 2015).

El valor obtenido de pH es 3.89 lo que indica que el efluente es ácido, este valor está muy por debajo del valor del Acuerdo Ministerial 097 de pH entre 6.5 y 9. Valores de pH muy ácidos perjudican la flora y fauna provocando esterilidad en las corrientes naturales, muerte de peces, entre otros. Los suelos al ser muy ácidos, pueden alcanzar concentraciones de elementos químicos tóxicos para las plantas. (Olmos, Marqués & Moreno, 2003).

El valor de la demanda química de oxígeno (DQO) obtenido fue 1116 mg/L, este valor se encuentra alrededor de 27 veces sobre el valor de la norma de 40 mg/L. El valor de DQO es la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar en condiciones operatorias definidas toda la materia orgánica y oxidable en el agua residual (Fernández, 2000).

El DQO es un parámetro importante de la calidad del agua, ya que se puede evaluar el efecto que las aguas residuales vertidas tendrían sobre el cuerpo receptor. Los niveles más altos de DQO significan una mayor cantidad de material orgánico oxidable en la muestra, lo que reduciría los niveles de oxígeno disuelto (OD) en la muestra. Es así, que una reducción del OD podría llevar a condiciones anaeróbicas, que son perjudiciales para las formas de vida acuática.

La conductividad eléctrica medida es de 57,9 mS/cm lo que indica una alta capacidad para conducir la corriente eléctrica. La conductividad eléctrica está estrechamente relacionada con los sólidos totales disueltos (TDS), mientras mayor sea la conductividad mayor serán los TDS.

Los TDS son clasificados como contaminantes secundarios por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) y se sugiere un máximo de 500 mg/L en agua potable (Sigler & Bauder, 2017). El valor de sólidos totales disueltos (TDS) calculado en la muestra analizada fue de 46329 mg/L, esta alta concentración es un indicador de la presencia de contaminantes dañinos, como metales hierro, manganeso, cobre, arsénico entre otros.

La concentración medida de Cr(VI) de 0.6 mg/L, fue comparada con 0.5 mg/L valor estipulado en el Acuerdo Ministerial 097 de la Tabla 8. Límites de descarga al sistema de alcantarillado público, como se puede apreciar el valor está por encima en 20 % del límite máximo permisible. Este valor medido de Cr (VI) corresponde a ese lote, ya que la concentración podría variar entre lotes.

CAPÍTULO IV

4. EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE CROMO (VI) CON ZEOLITA

4.1. ACTIVACIÓN DE LA ZEOLITA

Hommaid & Hamdo (2014) estudiaron la remoción de Cr (VI) a diferentes granulometrías, encontraron que la eficiencia de remoción y capacidad de adsorción del Cr (VI) se incrementaba con una disminución del tamaño de partícula de la zeolita pudiendo atribuirlo al aumento en la superficie de la misma. Obtuvieron las mejores condiciones de operación con un tamaño de partícula de 75 μm . Con estos antecedentes y considerando que, para la realización de esta investigación, se usó zeolita natural y sintética con un tamaño de partícula entre 63 y 75 μm , se realizó primero una activación con HCl y NaOH.

4.1.1. Activación con HCl

Para la activación de la zeolita se siguió el procedimiento planteado por Yulianiset al., (2018):

1. La zeolita fue lavada con agua destilada por 1 hora a 70 °C para eliminar las impurezas.
2. El sedimento formado fue secado a 105 °C.
3. La zeolita fue activada con una solución de 0.5 M HCl mediante una relación zeolita ácido 1:3, la mezcla fue agitada por 1 hora a 70 °C.
4. El sedimento formado fue secado a 105 °C.
5. La zeolita fue lavada con agua destilada por 1 hora a 70°C.
6. La zeolita fue secada a 105 °C.
7. La zeolita fue calcinada a 350 °C por 2 horas.

4.1.2. Activación con NaOH

Para la activación con NaOH se siguió el procedimiento planteado por Djaeni et al., (2010):

1. La zeolita fue mezclada con una solución de 1N NaOH, con una relación zeolita solución básica 1:3, la mezcla fue agitada por 2 horas a 70 °C.
2. La zeolita fue lavada con agua destilada hasta obtener un pH neutro.
3. La zeolita fue secada a 110 °C por 4 horas y colocada en un desecador.

Luego de la activación la zeolita natural activada con NaOH conservó el mismo color, sin embargo, la zeolita natural activada con HCl tomó un color rojizo, como se puede observar en la

Figura 6:

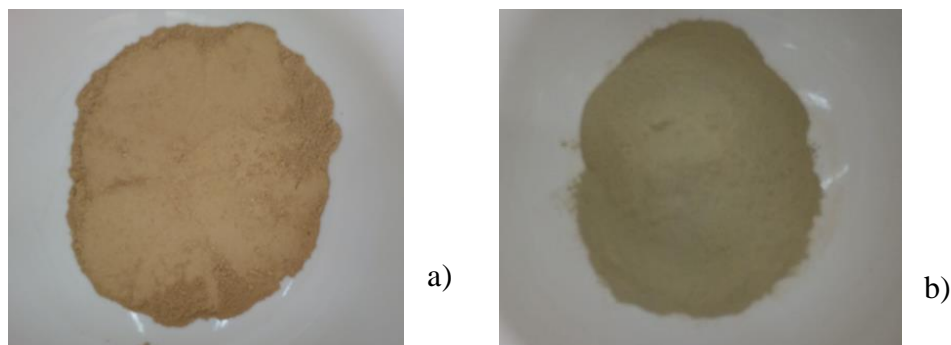


Figura 6. Activación de la zeolita natural a) con HCl b) con NaOH

Como se evidencia en la Figura 6, la activación de la zeolita natural con HCl pudo haber provocado un cambio en su estructura molecular, el usar ácidos con altas concentraciones puede provocar un daño en la estructura en la relación Si/Al, mientras que al usar un ácido de baja concentración causaría la expulsión de cationes como el Na^+ , Ca^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} y Fe^{+2} según Jayanudin (2017). Por el contrario, la zeolita natural activada con NaOH conservó la misma tonalidad, lo que indica que conserva características similares de la zeolita natural sin activación.

Luego de la activación con HCl y NaOH de la zeolita natural y sintética, fueron caracterizadas mediante FRX. Los resultados que se indican en la Tabla 15 corresponden a la zeolita natural ZN-03 y la Tabla 16 contiene los resultados de la zeolita sintética ZS-01:

Tabla 15.
Resultados de FRX de la zeolita natural

zeolita natural		zeolita natural activada con HCl		zeolita natural activada con NaOH	
Compuesto	%	Compuesto	%	Compuesto	%
SiO ₂	58.08	SiO ₂	66.21	SiO ₂	61.56
Al ₂ O ₃	11.04	Al ₂ O ₃	10.93	Al ₂ O ₃	11.15
Na ₂ O	0.99	Na ₂ O	<0.020	Na ₂ O	2.38
MgO	2.1	MgO	1.58	MgO	1.79
P ₂ O ₅	0.19	P ₂ O ₅	0.11	P ₂ O ₅	0.17
SO ₃	<0.05	SO ₃	<0.05	SO ₃	<0.05
K ₂ O	0.7	K ₂ O	0.53	K ₂ O	0.51
CaO	4.84	CaO	3.19	CaO	4.66
TiO ₂	0.43	TiO ₂	0.29	TiO ₂	0.26
Mn ₂ O ₃	0.08	Mn ₂ O ₃	0.04	Mn ₂ O ₃	0.062
Fe ₂ O ₃	4.25	Fe ₂ O ₃	3.99	Fe ₂ O ₃	3.95
Si/Al	4.64	Si/Al	5.35	Si/Al	4.87

En la Tabla 15 se observa que en la activación con HCl, la cantidad de SiO₂ aumento de 58.08 a 66.21 % y la cantidad de Al₂O₃ disminuyó de 11.04 a 10.93 %. Al disminuir el Aluminio presente disminuyen los sitios para compensar el exceso de carga, su capacidad de intercambio catiónico disminuirá levemente, sin embargo, debido a la que el Na₂O bajo a un valor inferior a 0.020 %, tendrá menor cantidad de cationes intercambiables por lo que con esta condición su capacidad de catiónico disminuiría notablemente. Por el contrario, la activación con NaOH incrementó la cantidad de Na₂O de 0.99 a 2.38 %, debido a que se eliminaron ciertos iones y fueron reemplazados

con Na^+ , además la cantidad de Al se incrementó levemente de 11.04 a 11.15 %, lo que indica que su capacidad de intercambio catiónico aumentaría ya que al tener más Na^+ posee mayor cantidad de cationes intercambiables. Con base al análisis de FRX, la mejor activación para la zeolita natural fue con NaOH.

Tabla 16.
Resultados de FRX de la zeolita sintética

zeolita sintética		zeolita sintética activada con HCl		zeolita sintética activada con NaOH	
Compuesto	%	Compuesto	%	Compuesto	%
SiO_2	43.44	SiO_2	47.84	SiO_2	41.63
Al_2O_3	24.04	Al_2O_3	26.59	Al_2O_3	23.25
Na_2O	>11.00	Na_2O	10.47	Na_2O	>11.00
MgO	2.55	MgO	2.75	MgO	2.45
P_2O_5	0.06	P_2O_5	0.06	P_2O_5	0.06
SO_3	<0.05	SO_3	<0.05	SO_3	<0.05
K_2O	0.65	K_2O	0.71	K_2O	0.55
CaO	0.44	CaO	0.52	CaO	0.46
TiO_2	0.11	TiO_2	0.11	TiO_2	0.11
Mn_2O_3	0.03	Mn_2O_3	0.03	Mn_2O_3	0.03
Fe_2O_3	0.73	Fe_2O_3	0.8	Fe_2O_3	0.71
Si/Al	1.60	Si/Al	1.59	Si/Al	1.58

En la Tabla 16, se aprecia que en la zeolita sintética los valores para P_2O_5 , TiO_2 y Mn_2O_3 son los mismos luego de la activación con HCl y NaOH, lo que indica que las activaciones no disminuyeron la cantidad de impurezas presentes. La cantidad de Na_2O se conserva para la activación con NaOH mientras que con la activación con HCl disminuye levemente de 11.00 a 10.47 %. El Al_2O_3 con la activación de HCl se incrementa de 24.04 a 26.59 % mientras que con la activación con NaOH disminuye a 23.25 %. La relación Si/Al para la zeolita sintética, zeolita

activada con HCl y zeolita con NaOH es 1.60, 1.59 y 1.58 respectivamente, es evidente que la relación Si/Al antes y después de la activación no cambió mayormente.

4.2.DISEÑO EXPERIMENTAL

Para definir el diseño experimental con la zeolita activada con mayor remoción de cromo VI, inicialmente se realizaron pruebas con solución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), con el uso de zeolita natural y sintética sin activación y activadas con HCl y NaOH.

Una vez realizadas las pruebas preliminares, el diseño experimental para la remoción de Cromo VI de efluentes de curtiembres se basó en el uso de zeolita natural y sintética activada con NaOH, en un sistema Batch con agitación de 250 rpm en diferentes volúmenes de efluente.

Las pruebas en laboratorio se basaron en un diseño experimental ($3 \times 3 \times 2$) con tres repeticiones en la evaluación de la remoción de Cromo VI, Ecuación 15 (Gutiérrez & De la Vara, 2008).

$$Y_{ij} = \mu + A_i + B_j + (AB)_{ij} + E_{ijn} \quad [15]$$

Donde:

μ : media de las poblaciones

A: es el factor tipo de zeolita

i: representa dos niveles (zeolita natural y zeolita sintética activadas con NaOH)

B: es el factor volumen de efluente/masa de zeolita

j: representa tres niveles (50mL/1g, 100mL/1g y 150mL/1g)

$(AB)_{ij}$: efecto de interacción entre A y B

n : número de repeticiones

E_{ijn} : error

Para la cuantificación de la concentración final de Cromo VI se usó la técnica de colorimetría, empleando el fotómetro multiparamétrico HANNA HI 83099. Con la concentración final de Cromo (VI) luego del tratamiento se determinó el porcentaje de remoción.

4.3.PRUEBAS DE LABORATORIO PARA REMOCIÓN DE CROMO (VI) CON ZEOLITA NATURAL Y SINTÉTICA

4.3.1. Pruebas preliminares con solución sintética

Para determinar la mejor remoción de cromo (VI) con zeolita natural y sintética, primero se realizaron pruebas con una solución sintética de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) de concentración 1.0, 0.9 y 0.7 mg/L. Estudios previos mostraron que la relación óptima volumen masa es de 100 mL: 1 g de zeolita (Panayotova, 2015). Las condiciones de operación fueron: tiempo de agitación 3 h y velocidad constante de 250 rpm debido a que no había formación de vórtice, además que se observó un adecuado contacto de la zeolita con la solución.

El porcentaje de remoción de Cr (VI) se determinó con la Ecuación 16 (Losada, et al., 2015):

$$\% \text{ Remoción} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad [16]$$

Donde:

C_i : concentración inicial de Cr (VI)

Cf: concentración final de Cr (VI) después de la adsorción

Inicialmente, se realizaron las pruebas ajustando el pH inicial de la solución a 2 ± 0.5 , sin ajustarlo a lo largo del proceso. Los resultados de la remoción de Cr (VI) de la zeolita sintética activada con NaOH y zeolita natural activada con HCl, se indican en la Tabla 17.

Tabla 17.

Resultados de remoción de cromo (VI) con zeolita natural y sintética activadas sin ajuste de pH.

Parámetro	ZS NaOH (pH=7)		ZN HCl (pH=2.20)	
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 1	Prueba 2
Co (mg/L)	1.00	1.00	1.00	1.00
Cf (mg/L)	0.84	0.85	0.87	0.86
Remoción Cr (VI) (%)	16.00	15.00	13.00	14.00

Se realizaron pruebas para la remoción de cromo (VI) con las mismas condiciones anteriores, pero regulando el pH con H₂SO₄ al 25 % a lo largo del proceso para mantener la solución en un rango de pH = 2 ± 0.5 . Los resultados con la ZN se indican en la Tabla 18 y con la ZS en la Tabla 19.

Tabla 18.

Resultados de remoción de cromo (VI) al usar zeolita natural y activada

Tiempo (h)	ZN (sin activación)		ZN (NaOH)		ZN (HCl)	
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 1	Prueba 2
	Concentración (mg/L)					
0	0.70	0.70	0.70	0.7	0.70	0.70
1	0.55	0.58	0.43	0.42	0.69	0.66
2	0.50	0.52	0.27	9.26	0.65	0.62
3	0.45	0.47	0.14	0.12	0.62	0.59
Remoción Cr (VI) (%)	35.71	32.86	80.00	82.86	11.43	15.71

Tabla 19.

Resultados de remoción de cromo (VI) al usar zeolita sintética y activada

Tiempo (h)	ZS (sin activación)		ZS NaOH	
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 1	Prueba 2
	Concentración (mg/L)			
0	0.90	0.90	0.90	0.90
1	0.68	0.70	0.47	0.53
2	0.50	0.50	0.40	0.43
3	0.48	0.47	0.39	0.41
Remoción Cr (VI) (%)	46.67	47.78	56.67	54.44

4.3.2. Pruebas con efluente real de una industria de curtiembres

De las pruebas realizadas con una solución de $K_2Cr_2O_7$, los mejores porcentajes de remoción de Cr VI se obtuvieron con zeolita natural activada con NaOH (ZN NaOH) y con zeolita sintética activada con NaOH (ZS NaOH), por lo que estas fueron seleccionadas para las pruebas con el efluente de las curtiembres, de acuerdo con el diseño experimental se realizaron las pruebas con 1g de ZN y ZS las dos activadas con NaOH en diferentes volúmenes, 50, 100 y 150 mL a 250 rpm.

Los resultados de las remociones de Cr(VI) indican en las Tablas 20, 21 y 22:

Tabla 20.

Resultados de la pruebas con 50 mL de efluente con zeolita natural y sintética activadas con NaOH

Tiempo (h)	ZN (NaOH)			ZS (NaOH)		
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
	Concentración (mg/L)					
0	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
1	0.48	0.49	0.48	0.50	0.51	0.52
2	0.44	0.45	0.42	0.46	0.49	0.50
3	0.39	0.38	0.375	0.45	0.47	0.48
Remoción Cr (VI) (%)	35.00	36.67	37.5	25.00	21.67	20.00

Tabla 21.

Resultados de las pruebas con 100 mL de efluente con zeolita natural y sintética activadas con NaOH

Tiempo (h)	ZN (NaOH)			ZS (NaOH)		
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
	Concentración (mg/L)					
0	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
1	0.45	0.44	0.46	0.49	0.49	0.48
2	0.36	0.37	0.37	0.45	0.44	0.45
3	0.33	0.34	0.33	0.4	0.4	0.42
Remoción Cr (VI) (%)	45.00	43.33	45.00	33.33	33.33	30.00

Tabla 22.

Resultados de las pruebas con 150 mL de efluente con zeolita natural y sintética activadas con NaOH

Tiempo (h)	ZN (NaOH)			ZS (NaOH)		
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
	Concentración (mg/L)					
0	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
1	0.49	0.52	0.52	0.54	0.53	0.54
2	0.47	0.47	0.48	0.5	0.5	0.52
3	0.46	0.44	0.45	0.48	0.48	0.49
Remoción Cr (VI) (%)	23.33	26.67	25.00	20.00	20.00	18.33

Los datos de las mejores remociones de la ZN NaOH se indican en la Figura 7:

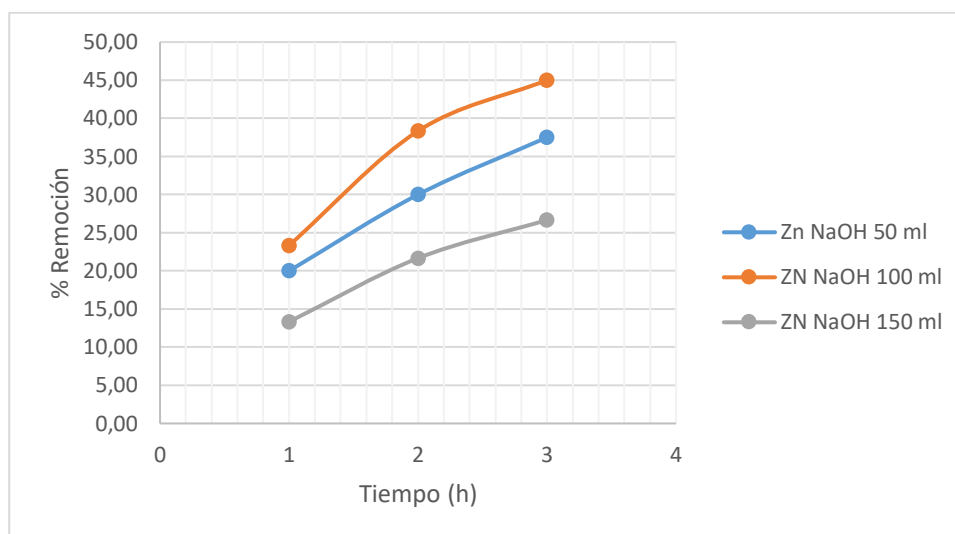


Figura 7. Porcentaje de remoción de Cr(VI) con ZN NaOH en 50mL, 100 mL y 150 mL de efluente.

Los datos de las mejores remociones de la ZS NaOH, se indican en la Figura 8:

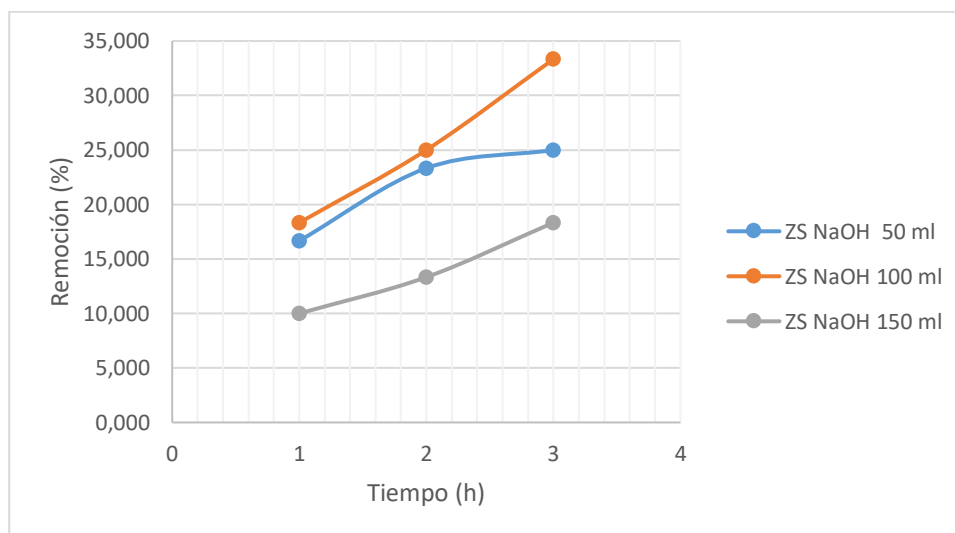


Figura 8. Porcentaje de remoción de Cr (VI) con ZS NaOH en 50mL, 100mL y 150 mL de efluente

Para determinar la cantidad de Cr(VI) retenida por unidad de masa del adsorbente a un tiempo t se utilizó la Ecuación 17 (Granados-Correa & Serrano-Gómez, 1997):

$$Q_t = (C_o - C_t) * \left(\frac{V}{M}\right) \quad [17]$$

Donde:

C_o : concentración inicial del metal (mg/L)

C_t : concentración del metal a un tiempo t ()

V : volumen de efluente (L)

M : masa de zeolita (g)

La Ecuación 17 también se la utiliza cuando el sistema llega al equilibrio, la cantidad de Cr(VI) retenida por unidad de masa del adsorbente en el equilibrio (Q_e) se determinan mediante:

$$Q_e = (C_e - C_t) * \left(\frac{V}{M}\right) \quad [18]$$

Los resultados obtenidos para la ZN NaOH y ZS NaOH a diferentes volúmenes se presentan en las Tablas 23, 24 y 25.

Tabla 23.

Cantidad de Cr(VI) retenida por unidad de masa de adsorbente en 50 mL de efluente

Tiempo (h)	ZN (NaOH)			ZS (NaOH)		
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
	Q (mg/g)					
T ₁	0.006	0.005	0.006	0.005	0.004	0.004
T ₂	0.008	0.007	0.009	0.007	0.005	0.005
T _e	0.010	0.011	0.011	0.007	0.006	0.006

Tabla 24.

Cantidad de Cr(VI) retenida por unidad de masa de adsorbente en 100 mL de efluente

Tiempo (h)	ZN (NaOH)			ZS (NaOH)		
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
	Q (mg/g)					
T ₁	0.015	0.016	0.014	0.011	0.011	0.012
T ₂	0.024	0.023	0.023	0.015	0.016	0.015
T _e	0.027	0.026	0.027	0.020	0.020	0.018

Tabla 25.

Cantidad de Cr(VI) por unidad de masa de adsorbente en 150 mL de efluente

Tiempo (h)	ZN (NaOH)			ZS (NaOH)		
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
	Q (mg/g)					
T ₁	0.016	0.012	0.012	0.009	0.010	0.009
T ₂	0.019	0.019	0.018	0.015	0.015	0.012
T _e	0.021	0.024	0.022	0.018	0.018	0.016

Los datos que presentan mayor cantidad de Cr(VI) retenida por unidad de masa de la ZN NaOH y ZS NaOH, se presentan en la Figura 9 y 10 respectivamente:

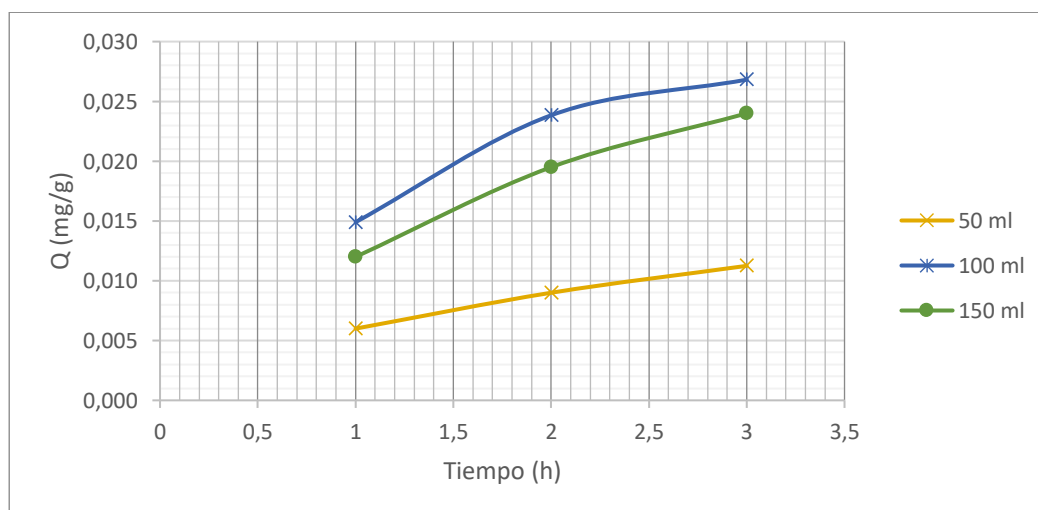


Figura 9. Cantidad retenida de Cr (VI) por unidad de masa de la ZN NaOH en 50 mL, 100 mL y 150 mL

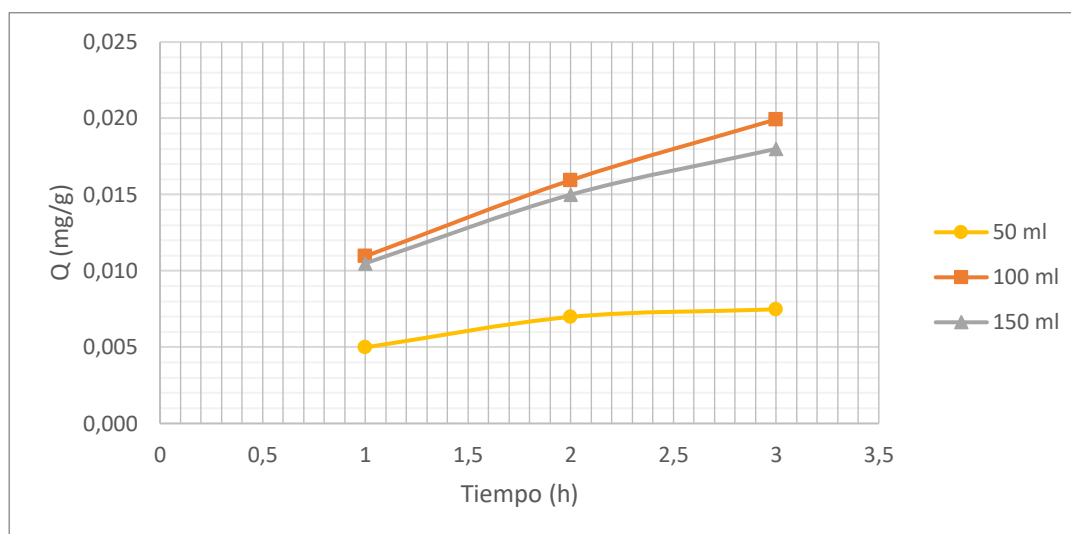


Figura 10. Cantidad retenida de Cr (VI) por unidad de masa de la ZS NaOH en 50 mL, 100 mL y 150 mL

4.3.3. Análisis Estadístico

Los datos de la remoción de Cr (VI) con ZN NaOH y ZS NaOH fueron analizados mediante el análisis de varianza (ANOVA) en el programa estadístico MINITAB 18, el factor A es el tipo de zeolita y el factor B es la relación del volumen de efluente con la masa de adsorbente, los resultados se indican en la Tabla 26:

Tabla 26.

Análisis de varianza para la remoción de Cr (VI) de efluentes de curtiembres

Fuente	GL	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	Valor F	Valor p	F crítico
A: Tipo de zeolita	1	510.29	510.295	186.18	0	4.75
B: T (V/m)	2	782.36	391.18	142.72	0	3.89
AB (Tipo de zeolita*T)	2	61.18	30.588	11.16	0.002	3.89
Error	12	32.89	2.741			
Total	17	1386.72				

El estadístico F obtenido del factor A y B es mayor a F crítico ($F > F_c$), lo que indica que a un nivel de confianza de 95 % existe diferencia estadísticamente significativa, rechazando la hipótesis

nula y aceptando la hipótesis alternativa por lo que el tipo de zeolita influencia en la remoción de Cr (VI) eliminando el efecto del factor B (relación V/m), y el factor B (relación V/m) influencia en la remoción de Cr (VI) eliminando el efecto del factor A (tipo de zeolita).

El estadístico F obtenido de la interacción de los factores AB es mayor a F crítico ($F > F_c$), lo que indica que a un nivel de confianza de 95 % existe diferencia estadísticamente significativa, rechazando la hipótesis nula y aceptando la hipótesis alternativa por lo que la interacción entre el tipo de zeolita y la relación V/m influyen en la remoción de Cr (VI).

El valor-p del factor A, B e interacción AB es menor a 0.05, por lo que influyen significativamente en la remoción de Cr (VI) con un nivel de confianza 95 %.

En la Figura 11, se aprecia el diagrama estandarizado de Pareto para la remoción de Cr (VI)

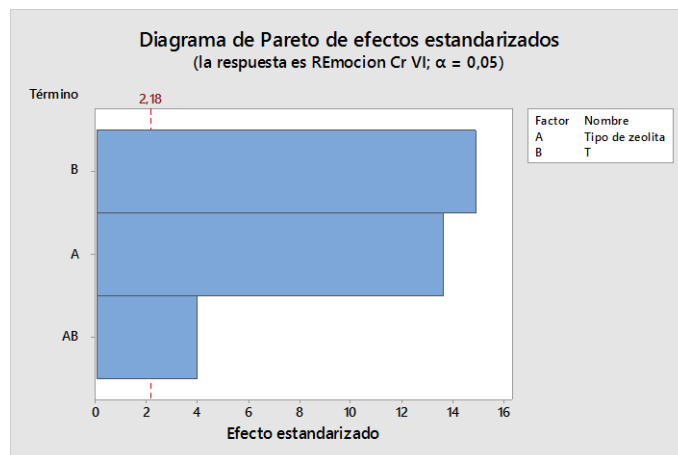


Figura 11. Diagrama estandarizado de Pareto de la remoción de Cr (VI)

En la Figura 11, todos los factores se encuentran en la zona de efectos significativos, el factor A, factor B e interacción AB poseen un impacto significativo en la remoción de cromo VI, siendo

el más significativo la relación volumen efluente/masa de adsorbente y el menos significativo la interacción entre AB.

4.4 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA REMOCIÓN DE CROMO (VI) ENTRE LA ZEOLITA NATURAL Y SINTÉTICA

La remoción de Cromo (VI) con zeolita modificada es altamente dependiente del pH de la solución. El pH determina no solo la especiación del ion metálico sino además afecta la carga de la superficie del adsorbente (Pandey, Sharma & Sambhi, 2010).

Hommaid & Hamdo (2014) encontraron que la máxima remoción y capacidad de adsorción fue a pH 1.5, y que al incrementar el pH la eficiencia de remoción de Cr (VI) disminuía. A pH ácido las especies de Cromo (VI) ($HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^-$, CrO_4^-) presentan carga negativa, al ser el grado de protonación de la superficie de la zeolita alto, la zeolita puede adsorber este tipo de aniones. Si se incrementa el pH, el grado de protonación de la superficie decrece y la superficie se vuelve más negativa por lo que la adsorción decrecería.

Este comportamiento se puede observar en la Tabla 17, ya que al usar ZN NaOH, el pH inicial de la solución de $K_2Cr_2O_7$ en contacto con la zeolita fue de 7.28 y se obtuvo una remoción de Cr (VI) entre 15 y 16 %, mientras que con la ZS HCl el pH inicial de la solución de $K_2Cr_2O_7$ fue de 2.20 y se obtuvo una remoción entre 13 y 14 %. Cabe indicar que al inicio la solución de $K_2Cr_2O_7$ fue regulada a pH=2, sin embargo, debido al contacto de la solución con la zeolita activada, además de la agitación, el pH se incrementó durante el experimento para la ZN NaOH a valores de 7 ± 0.5 y para la ZS HCl a valores de 2 ± 0.5 . Debido a las bajas remociones de Cr (VI) tanto para la ZN

NaOH como ZS NaOH, para los experimentos con solución de $K_2Cr_2O_7$ además de regular el pH inicial de la solución, se reguló a lo largo del experimento a valores de $2+0.5$.

Una vez regulado el pH de la solución de $K_2Cr_2O_7$ en contacto con la zeolita a lo largo del proceso entre $2+0.5$, se pudo observar (Tabla 18) que los porcentajes de remoción Cr (VI) usando la ZN mejoraron considerablemente. La ZN sin activación tuvo una remoción entre 32 y 35 %, la ZN NaOH tuvo una remoción entre 80 y 82% y la ZN HCl tuvo una remoción entre 11 y 15 %. Se observa, que la remoción de Cromo (VI) aumenta con la activación con NaOH en 47 %, sin embargo, con HCl disminuye 20 %. A comparación del proceso sin regular el pH, la remoción en la ZN NaOH mejoró en 5 veces más, esto se debe al control en el pH, y en la ZN HCl mejoró en 0.07 veces, este incremento no es significativo debido a que al ser una activación con un ácido el pH de la solución al contacto con la ZN no se incrementó a valores mayores de 2.30.

En la Figura 12 y 13 se puede observar el cambio de coloración producida por la difenilcarbazida debido a la presencia de Cr (VI), al usar la ZN NaOH se aprecia que el color disminuye bastante en intensidad debido a que después del experimento la solución presentó menor cantidad de Cr (VI), con la ZN HCl por el contrario el cambio de color es poco evidente.

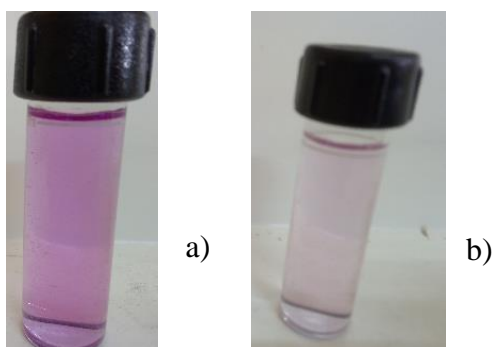


Figura 12. Ensayo de remoción de Cromo (VI) con zeolita natural activada con NaOH
a) concentración inicial b) concentración final

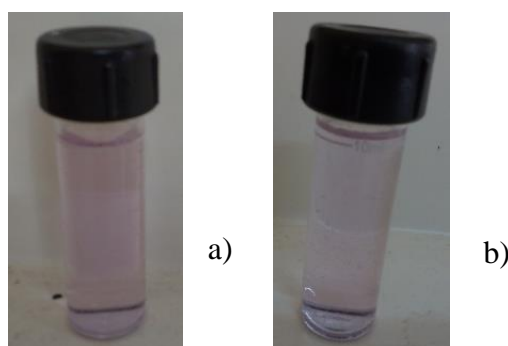


Figura 13. Ensayo de remoción de Cromo (VI) con zeolita natural activada con HCl
a) concentración inicial b) concentración final

No se realizaron pruebas con la ZS HCl ya que el tratamiento con ácidos aumenta la acidez de la zeolita y el diámetro efectivo de los poros y canales, sin embargo, produce una disminución en la capacidad de intercambio iónico, lo cual fue comprobado con el bajo porcentaje de remoción en la zeolita natural activada con HCl (Jurado, 2004).

Las remociones de Cr(VI) de los experimentos con la solución sintética de $K_2Cr_2O_7$ con ZS sin activación y ZS NaOH regulando el pH entre valores de 2 ± 0.5 , son del 47 % y entre 54 y 56 % respectivamente. Se puede observar que la activación con NaOH mejoró la remoción de Cr(VI) en alrededor de 20 %.

También se observa que al comparar la mejor remoción de la ZN sin activación con la ZS sin activación, 32.86 y 47.78 % respectivamente está última tiene mejor remoción, lo que concuerda con la capacidad de intercambio catiónico total (Tabla 12) en la que la ZN tuvo 84.05 meq/100 g respecto a la ZS tuvo 188.72 meq/100 g, sin embargo, luego de la activación de las zeolitas con NaOH la zeolita (ZN) incrementó su remoción más que la sintética, lo que indica que la activación con NaOH fue más adecuada para la ZN.

Las pruebas con el efluente utilizando 1 g de ZN NaOH y ZS NaOH, a una velocidad de 250 rpm y en un volumen de 50mL, muestran en la Tabla 20, que con la primera se obtuvo una remoción de hasta 37.5% mientras que con la segunda fue de hasta 25 %, por lo que la mejor remoción de Cr(VI) en 50 mL de efluente se obtuvo con la ZN NaOH. Al usar 100 mL de efluente (Tabla 21), la ZN NaOH muestra una remoción de hasta 45.0 % y con la ZS NaOH de hasta 33.33 %, por lo que la mejor remoción de Cr(VI) en 100 mL de efluente se obtuvo con la ZN NaOH. Para 150 mL de efluente, en la Tabla 22 se indica que con ZN NaOH se obtuvo una remoción de hasta 26.67 % mientras que con ZS NaOH fue de hasta 20.00 %, por lo que la mejor remoción de Cr(VI) en 150 mL de efluente se obtuvo con la ZN NaOH. Es decir, para los 3 volúmenes de efluente la mayor remoción en cada uno de ellos se obtuvo con la ZN NaOH.

Al relacionar la masa de zeolita de 1 g con el volumen de efluente tratado para 50, 100 y 150 ml se obtiene la relación 0.02, 0.01 y 0.0067 g/mL respectivamente. Para 50 mL de volumen tratado se esperaba tener la mejor remoción ya que la masa de adsorbente permanece constante pero el volumen de efluente era el menor de todos, sin embargo, se obtuvo la remoción más baja entre los tres volúmenes de efluente, 37.5 % para la ZN NaOH y 25 % para la ZS NaOH. Esto se pudo dar debido a que la velocidad de 250 rpm fue definida en las pruebas con solución sintética de $K_2Cr_2O_7$ para una relación de 1g zeolita: 100 mL de efluente (Panayotova, 2015), ya que a esa velocidad se observó una mayor homogenización que a menor rpm. Al observar la agitación con 50 mL se observó que al tener menor volumen la agitación era rápida y turbulenta, con lo que hubo formación de un vórtice y probablemente no hubo un contacto adecuado entre la zeolita y el efluente, lo que probablemente produjo que la adsorción no se haya dado con éxito. Los variables en el diseño experimental fueron volumen de efluente y tipo de zeolita, por lo que la velocidad de agitación

(rpm) se mantuvo constante para los tres volúmenes. Entre los volúmenes de 100 y 150 mL se observa que existe mayor remoción de Cr(VI) en 100 mL, que concuerda con la relación de 0.01 g de zeolita/ mL de efluente, ya que es el mayor valor de la relación adsorbente/efluente.

En la Figura 7 y 8 se observa la tendencia de las remociones de Cr(VI) con ZN NaOH y ZS NaOH, respectivamente. Para los dos tipos de zeolita la mayor remoción fue de 45 y 33.33% en 100 mL de efluente. En cambio, la menor remoción fue para 150 mL, de 26.67 % para la ZN NaOH y 20.00 % para la ZS NaOH. Cabe indicar que, en 50 mL al no tener una agitación adecuada, las remociones especialmente en la ZS NaOH variaron en 5%.

De acuerdo a la Ecuación 18 la cantidad de Cr(VI) retenida por unidad de masa de zeolita, dependerá únicamente de la concentración del metal en el equilibrio y del volumen de efluente tratado, ya que la masa del adsorbente y la concentración inicial fueron las mismas para todas las pruebas por lo que son constantes. Para la ZN NaOH la cantidad de Cr(VI) retenida por unidad de masa se incrementa con el tiempo, como se observa en la Figura 9. Para un tiempo de 3 h, en 100 y 150 mL de efluente se tuvo una remoción de 0.027 y 0.024 mg Cr(VI) /g de ZN NaOH respectivamente, la mayor adsorción se obtuvo en 100 mL debido a que el volumen es menor. Para 50 mL se tuvo una remoción de 0.011 mg Cr(VI) /g de ZN NaOH, la baja adsorción de Cr (VI) puede estar atribuida a la agitación, como se mencionó anteriormente.

Para la ZS NaOH la cantidad de Cr(VI) retenida por unidad de masa del adsorbente para 50, 100 y 150 mL es 0.006, 0.02 y 0.018 mg Cr(VI) /g de ZS NaOH respectivamente (Figura 10). La mejor adsorción se tuvo con 100 mL y la más baja con 50 mL.

Tanto para 50 mL, 100 mL y 150 mL, la ZN NaOH tuvo mejor adsorción de Cr (VI).

CAPÍTULO V

5. PROPUESTA DE UN SISTEMA DE TRATAMIENTO A NIVEL PILOTO PARA LA REMOCIÓN DE CROMO (VI)

5.1. PRUEBAS EN UNA COLUMNA DE LABORATORIO

Para el estudio de remoción de Cr (VI), se realizaron pruebas en una columna de vidrio de diámetro interno (Di) de 1.9 cm y diámetro externo (De) de 2.3 cm, concentración inicial del efluente de 0.6 mg/L y con un lecho de ZN NaOH con tamaño de partícula de 1.4-2.4 mm (Du, et al., 2012). Se probaron diferentes masas de lecho 5, 10 y 20 g en un volumen de 50 mL, el esquema de montaje se puede observar en la Figura 14.

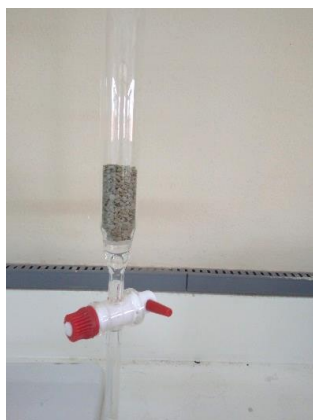


Figura 14. Columna con 10 gramos de ZN NaOH

Para 5, 10, y 15 g de lecho, se obtuvo una altura de 2.0, 3.9 y 7.2 cm de lecho, respectivamente.

Los resultados de las concentraciones de Cr(VI) se indican en la Tablas 27, 28 y 29.

Tabla 27.

Concentraciones de Cr(VI) con 5 g de ZN NaOH

Tiempo (min)	Concentración Cr (VI) (mg/L)	
	Prueba 1	Prueba 2
0	0.00	0.00
1	0.10	0.13
2	0.15	0.22
4	0.25	0.28
6	0.35	0.34

Tabla 28.
Concentraciones de Cr (VI) con 10 g de ZN NaOH

Tiempo (min)	Concentración Cr (VI) (mg/L)	
	Prueba 1	Prueba 2
0	0.00	0.07
1	0.00	0.10
2	0.20	0.15
4	0.23	0.20
11	0.23	0.23

Tabla 29.
Concentraciones de Cr (VI) con 20 g de ZN NaOH

Tiempo (min)	Concentración Cr (VI) (mg/L)	
	Prueba 1	Prueba 2
0	0.00	0.00
1	0.00	0.00
3	0.10	0.11
5	0.12	0.13
15	0.14	0.14

Se aprecia que a $t = 0$ min, la cantidad de lecho de 5, 10 y 20 g, la ZN NaOH adsorbe todo el cromo (VI), lo que se refleja en que la concentración en estas pruebas es 0 mg/L. Conforme el tiempo pasa, la zeolita va teniendo menor capacidad de adsorción por lo que la concentración de Cr(VI) a la salida de la columna aumenta con el tiempo, como se aprecia en las Tablas 27, 28 y 29. Para 5 g de lecho a $t = 6$ min, la concentración promedio de Cr (VI) es 0.345 mg/L y para 20 g de lecho a $t = 15$ min, la concentración promedio de Cr (VI) es 0.14 mg/L, lo que indica que a mayor cantidad de lecho la zeolita se saturaría a mayor tiempo, ya que ha mayor masa se incrementa también la superficie de contacto con lo que aumenta de manera proporcional la adsorción.

En la Figura 15, se aprecian las concentraciones promedio para 5, 10 y 20 g de ZN NaOH y en

la Figura 16 se muestra la gráfica de la relación concentración (C) y concentración cero (Co) en función del tiempo (C/Co vs T).

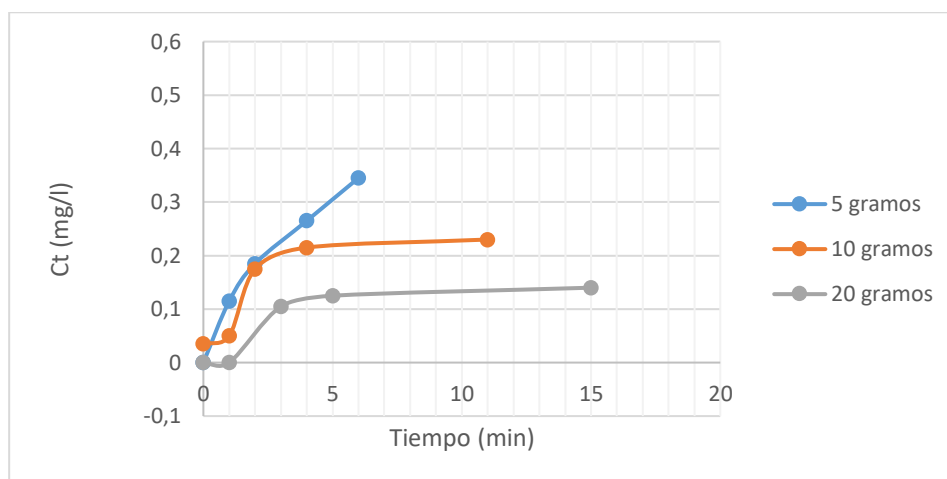


Figura 15. Concentración de Cr (VI) a un tiempo t

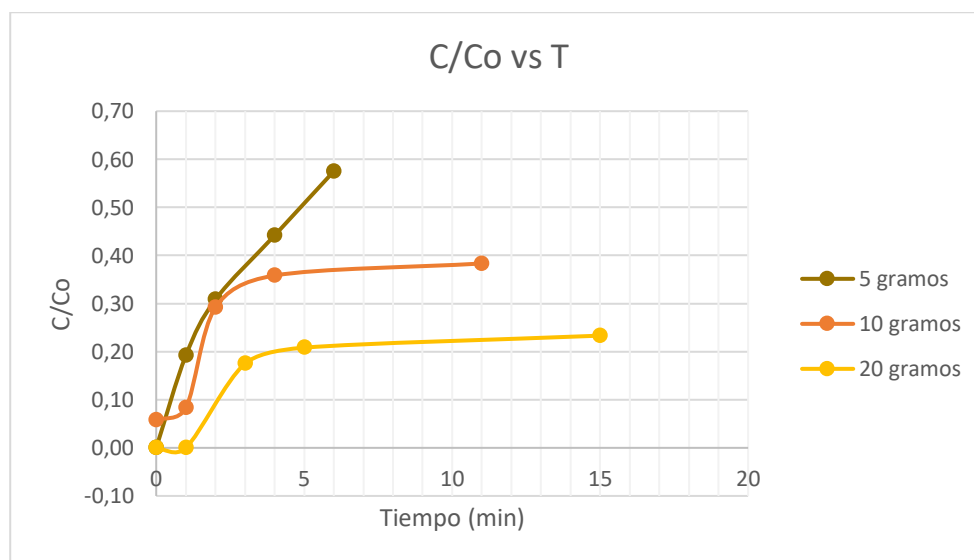


Figura 16. Influencia de la altura del lecho en la adsorción de Cr (VI) sobre la ZN NaOH

En la Figura 15 se aprecia que la concentración de Cr (VI) aumenta respecto al tiempo, además que a $t=0$ min, la concentración es 0 mg/L, para el lecho de 20 g la concentración permanece en

un valor de 0 hasta el minuto 1, probablemente debido a que a estos tiempos todos los sitios activos se encuentran disponibles para la adsorción de cromo, lo que podría inferirse que en el inicio la zeolita tiene la capacidad máxima de adsorción, la cual va disminuyendo a lo largo del tiempo y el contacto con el efluente.

En la Figura 16, se observa que la curva con mayor altura de lecho, va perdiendo capacidad de adsorción más lentamente que las otras, la mayor altura está relacionada con mayor cantidad de zeolita. Además, al tener menor altura, la concentración de Cr (VI) a la salida de la torre aumenta rápidamente debido a que predomina el efecto de “dispersión axial”, Treybal, (1980) lo define como “la prolongación del tiempo de residencia en el flujo unidireccional, el cual hace que las partículas del fluido se muevan hacia adelante, pero a diferentes velocidades”, esto además hace que el ion metálico no pueda difundirse en toda la masa del adsorbente.

5.2.PROPUUESTA DEL TRATAMIENTO DE LAS AGUAS CON CROMO (VI) MEDIANTE ADSORCIÓN CON ZEOLITA

El proceso de elaboración de cueros se trabaja en Batch, en cada lote se obtiene alrededor de 3 m³ de efluentes y es almacenado en un tanque de concreto a nivel de piso.

5.2.1. Torres de adsorción

Para el diseño del sistema de adsorción, se trabajará con un caudal de 4 L/min, debido a que el proceso trabaja por lotes, por lo que se puede seleccionar un caudal relativamente pequeño. El volumen a tratar es de 3 m³ y la relación L/D es igual a 3:1, Ecuación 19 (Perry, Green & Maloney, 2001).

$$\frac{L}{D} = 3 \quad \text{si } D = 0.5 \text{ m} \rightarrow L = 1.5 \text{ m} \quad [19]$$

La carga de adsorbente en equilibrio directo con la concentración de entrada en la columna

(q_{eqe}) se determinó con la isoterma de Langmuir (Figura 17), los datos para la isoterma son los de las concentraciones finales de Cr (VI) en la columna, se presentan en la Tabla 30.

Tabla 30.

Datos para la isoterma de Langmuir

C (mg/L)	[C/(x/m)]
0.14	121.74
0.23	124.32
0.35	140.00

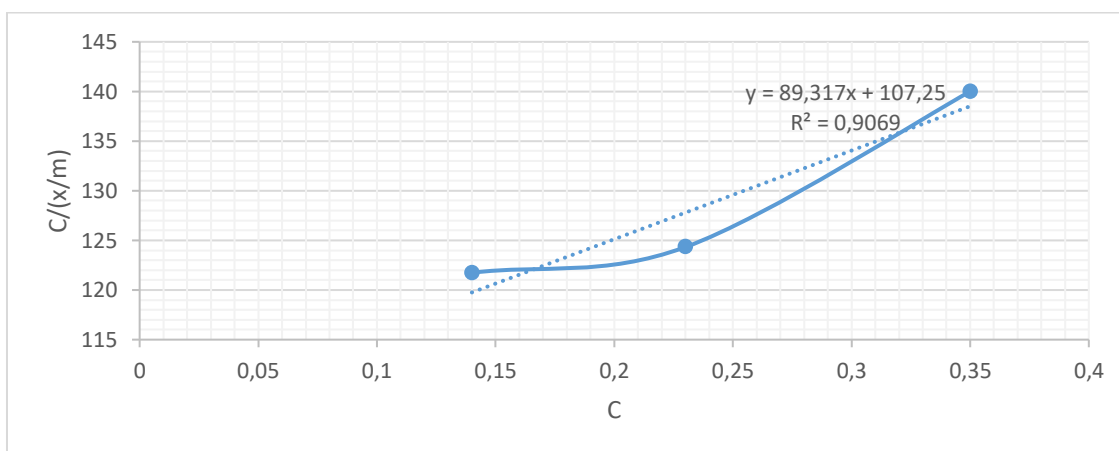


Figura 17. Modelo linealizado de Langmuir

En el modelo linealizado de Langmuir (Figura 17), se puede observar que el coeficiente de correlación es 0.9069, lo cual indica que se necesita mayor masa de zeolita en las pruebas en columna para que exista mayor remoción al inicio.

La Ecuación 20, determinada de la recta es:

$$\frac{C}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{b * q_m} + \frac{C}{q_m} \quad [20]$$

Donde:

q_m : Representa la concentración del adsorbato sobre el adsorbente cuando se completa una capa monomolecular en la superficie del mismo (mg Cr (VI)/ g zeolita)

b : parámetro de la ecuación (L/mg)

$$\frac{1}{q_m} = 89.317 \rightarrow q_m = 0.112 \frac{mg}{g}$$

$$\frac{1}{q_m * b} = 107.25 \rightarrow b = 0.83 \frac{L}{mg}$$

La carga de adsorbente en equilibrio directo con la concentración de entrada en la columna (q_{eqe}) se determinó con la Ecuación 2.

$$q_{eqe} = \frac{0.112 \frac{mg}{g} * 0.83 \frac{L}{mg} * 0.6 \frac{mg}{L}}{1 + 0.83 \frac{L}{mg} * 0.6 \frac{mg}{L}} \rightarrow q_{eqe} = 3.73 * 10^{-6} \frac{g}{g}$$

La masa del adsorbente para la columna se determina mediante la Ecuación 3:

$$m_A = 0.294 m^3 * 0.84 \frac{g}{cm^3} * (1 - 0.6298) \rightarrow m_A = 91.59 kg$$

El tiempo ideal de ruptura de la columna mediante la Ecuación 1 es:

$$t_{id} = \frac{3.73 * 10^{-6} \frac{g}{g} * 91587,64 g}{0.6 \frac{mg}{L} * 0,004 \frac{m^3}{min}} + \frac{0,294 m^3 * 0,6298}{0,004 \frac{m^3}{min}} \rightarrow t_{id} = 188.73 min$$

En el tiempo ideal de ruptura de la columna se alcanzaría a tratar aproximadamente $0.75 m^3$, sin embargo, el volumen que se debe tratar es $3 m^3$, para lograr este volumen se necesita un sistema con 4 torres de adsorción.

Se determinó la caída de presión en la columna mediante la ecuación de Ergun (Ecuación 4):

$$\frac{\Delta P}{1,5 m} = \frac{150 * 60 \frac{g}{m * min} * 0,020 \frac{m}{min} (1 - 0,63)^2}{0,0014^2 m^2 * 0,63^2} + \frac{1.75 * 1.05 * 10^6 \frac{g}{m^3} * 0,020^2 (1 - 0,63)}{0,0014 * 0,63^2}$$

$$\Delta P = 21.30 Pa$$

La caída de presión en la columna es 21.30 Pa, valor relativamente bajo y que esta es directamente relacionada a la velocidad del fluido que es baja, valores de caída de presión pequeños son convenientes en lechos fijos ya que el fluido puede pasar por el lecho sin que este se compacte.

Como material de la columna se consideró de acero inoxidable debido a su resistencia a la corrosión, ya que el efluente es ácido y puede ser corrosivo. El espesor seleccionado para la torre es 7 mm, basado en Sinnott, (2005) donde según el diámetro se puede escoger el mínimo de espesor para la pared, en el cual se considera que el recipiente soportaría su propio peso, cargas incidentales, además que incluye una tolerancia a la corrosión de 2 mm. Las características del sistema de adsorción se aprecian en la Tabla 31:

Tabla 31.
Características del sistema de adsorción

Parámetro	Valor	Unidad
Número de columnas	4	u
Altura	1.50	m
Diámetro	0.50	m
Material	Acero inoxidable	NA
Espesor	7.00	mm
Masa de adsorbente/columna	91.59	kg

5.2.2. Sistema de Bombeo

Se aplicó la ecuación de Bernoulli entre el tanque de almacenamiento del efluente (TK-1) y el tanque de almacenamiento de efluente tratado (TK-2), el sistema se muestra en la Figura 18.

La altura de la bomba se determinó con la Ecuación 5 denominada ecuación de Bernoulli.

$$\frac{P_1}{\gamma} + z_1 + \frac{v_1^2}{2g} + H_B = \frac{P_2}{\gamma} + z_2 + \frac{v_2^2}{2g} + hf_t$$

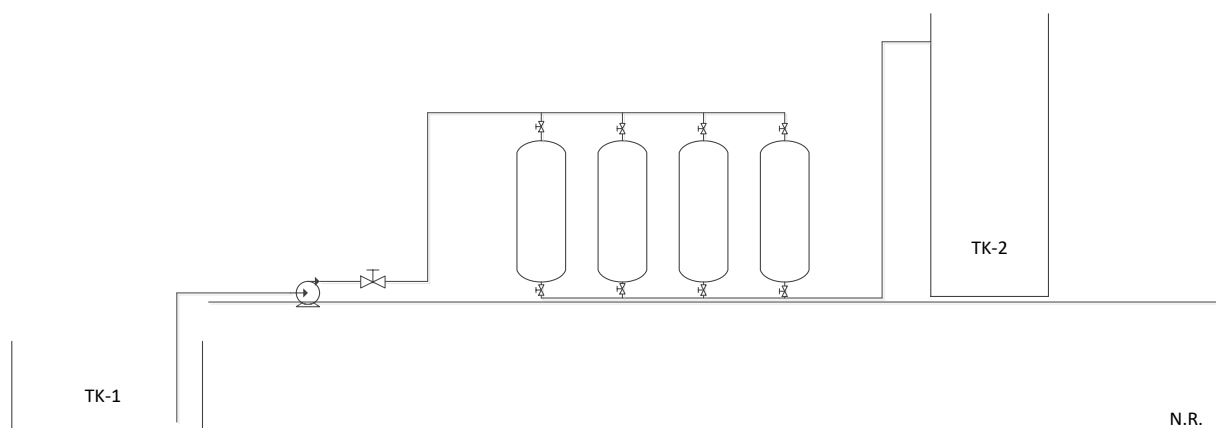


Figura 18. Sistema de bombeo

La presión en el TK-1 y TK-2 se anulan ya que los tanques se encuentran abiertos a la atmósfera, $Z_1=0$ y $Z_2 =2.7$ m respecto al nivel de referencia (N.R.), V_1 y V_2 se desprecian ya que son valores menores a 0.6 y no afectan el resultado. La altura de la se calcula en función de la Ecuación 21:

$$H_B = (z_2 - z_1) + hf_t = (z_2 - z_1) + hf_{succión} + hf_{descarga} \quad [21]$$

Donde:

$hf_{succión}$: pérdidas de carga en la tubería de succión

$hf_{descarga}$: pérdidas de carga en la tubería de descarga

Para determinar las pérdidas en el sistema de bombeo, primero se definió el diámetro de las tuberías, debido a que el caudal es 0.067 L/s se escogió un diámetro nominal de 3/4 in para la tubería de succión, ya que Wekker, (2004) indica que para caudales de hasta 0.85 L/s corresponde ese diámetro nominal, mientras que la tubería de descarga debe ser igual al diámetro comercial inmediatamente superior, en este caso será de 1/2 in. La longitud de la tubería de succión y descarga es 2.1 y 9.9 m, respectivamente. Una torre de adsorción funciona hasta que se sature la zeolita, en la tubería de succión se tiene pérdidas de carga debido a 1 estrechamiento y 1 codo; mientras que en la tubería de descarga las pérdidas de carga se dan por 3 válvulas, 6 codos, 2 ensanchamiento y 1 estrechamiento. Las pérdidas en la columna fueron despreciadas ya que la caída de presión es baja. Los valores de las pérdidas de carga (K) de los accesorios son (Tabla 32):

Tabla 32.
Pérdidas de carga de los accesorios en las tuberías

Accesorio	K	Accesorio	K
Codo 90 °C	0.75	Estrechamiento	1
Válvula globo abierta	6	Ensanchamiento	1

Fuente: (Sinnott, R.,2005)

Las pérdidas de carga debido a los accesorios en cada tubería, se determinaron con la Ecuación 22:

$$hf_{\text{accesorios}} = K * \frac{v^2}{2 * g} \quad [22]$$

Donde:

K : suma de coeficiente de resistencia de accesorios

Tubería de succión

$$hf_{\text{accesorios}} = \frac{0.234^2 \frac{m^2}{s^2}}{2 * 9.8 \frac{m}{s^2}} * (1 * 0.75 + 1 * 1) = 0.00488 \text{ m}$$

Tubería de descarga

$$hf_{\text{accesorios}} = \frac{0.53^2 \frac{m^2}{s^2}}{2 * 9.8 \frac{m}{s^2}} * (6 * 0.75 + 1 * 1 + 2 + 1 + 3 * 6) = 0.36 \text{ m}$$

Las pérdidas de carga debido a la fricción del fluido con la tubería, se determinaron con la Ecuación 23, que es la ecuación de Darcy para la pérdida de energía (Mott, 2006).

$$hf = f_D * \frac{L}{D} * \frac{v^2}{2 * g} \quad [23]$$

Donde:

f_D : factor de fricción (adimensional)

L : longitud de la tubería (m)

D : diámetro de la tubería (m)

La rugosidad relativa se determinó para la tubería de succión y descarga, mediante el diámetro de la tubería y material, en este caso PVC, ya que es un material resistente a fluidos ácidos. La rugosidad para PVC es 0.0015 mm (Scott, 2011).

El número de Reynolds (Re) para la tubería de succión y descarga fue de 4680.38 y 7020.81 respectivamente, lo que indica que el fluido se encuentra en flujo turbulento y se puede aplicar el Diagrama de Moody, para determinar el factor de fricción (f_D) (Mott, 2006). Para la tubería de succión se utiliza la Ecuación 24 y para la tubería de descarga la Ecuación 25.

Tubería de succión

$$\frac{\varepsilon}{D_1} = \frac{1.5 * 10^{-6} \text{ m}}{\frac{3}{4} * 0.0254 \text{ m}} = 0.0007874 \quad [24]$$

$$hf = 0.0375 * \frac{2.1 \text{ m}}{(0.75 * 0.0254 \text{ m})} * \frac{0.234^2 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}}{2 * 9.8 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}} = 0.0115 \text{ m}$$

Tubería de descarga

$$\frac{\varepsilon}{D_1} = \frac{1.5 * 10^{-6} \text{ m}}{\frac{0.0254 \text{ m}}{2}} = 0.0001181 \quad [25]$$

$$hf = 0.0355 * \frac{9.5 \text{ m}}{(0.5 * 0.0254 \text{ m})} * \frac{0.53^2 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}}{2 * 9.8 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}} = 0.38 \text{ m}$$

La altura de la bomba es:

$$H_B = 2.7 \text{ m} + 0.76 \text{ m} = 3.46 \text{ m}$$

La potencia necesaria para el funcionamiento de la bomba se determinó con la Ecuación 26:

$$P_B = Q * \gamma * H_B = 4 \frac{\text{L}}{\text{min}} * 10325.28 \frac{\text{N}}{\text{m}^3} * 3.46 \text{ m} = 2.38 \text{ W} \quad [26]$$

La potencia real de la bomba se determina con un valor de eficiencia de 70 % debido a que puede existir pérdidas de energía por fricción (Mott, 2006).

$$P_R = \frac{P_B}{\eta} = \frac{2.38 \text{ W}}{0.70} = 3.4 \text{ W}$$

El sistema de adsorción se presenta en el Anexo II.

5.3.PRECIO REFERENCIAL DEL SISTEMA DE ADSORCIÓN

Las planchas de acero inoxidable seleccionadas son las que cumplen la NORMA AISI 304 ya que son resistentes a la corrosión intergranular y a los ataques químicos del medio ambiente, son de tamaño estándar 1.22 m x 2.44 m (Dipac Manta, 2016); para la construcción de las 4 torres de adsorción se necesitan 2 planchas de acero inoxidable. El precio de las planchas fue consultado a Dipac Manta (precio 2019).

Se seleccionaron válvulas de globo de acero forjado debido al efluente ácido que se va a transportar, además que este tipo de válvulas se usa cuando se tiene que regular el caudal y cuando se debe abrir y cerrar con frecuencia las válvulas (Zappe, 1999); el precio de las válvulas fue consultado a Acero Comercial (precio 2019).

Para el tanque del efluente tratado se consideró un tanque de plástico de HDPE debido a que es un material resistente a fluidos ácidos, el efluente solo estaría en ese recipiente hasta verificar el cumplimiento de los límites máximos permisibles para la descarga al sistema de alcantarillado público. El precio del tanque fue consultado a Rotoplast (precio 2019).

La bomba seleccionada es tipo diafragma debido que este tipo de bombas pueden controlar el caudal, además es resistente a la corrosión y abrasión lo que incrementa notablemente su tiempo de vida útil, ya que el efluente que se va a bombear es ácido. La bomba de diafragma seleccionada es de marca DOSTEC, su precio fue consultado en PCE Deutschland GmbH, (2019), su costo es € 922.02, para el precio que se indica en la Tabla 32, se consideró además el precio de flete de \$ 594.83 por 21 kg del peso de la bomba, impuesto Advalorem (20 %), Fodinfra (0.5%) e I.V.A.

El costo del sistema de adsorción es \$ 7,064.57, y el desglose de los precios se indica en la Tabla 33:

Tabla 33.
Costo del sistema de adsorción

Material / Equipo	Cantidad	Costo unidad(\$)	Costo total (\$)
Plancha acero inoxidable 8mm	2	815.30	1,630.60
Tubería PVC 3/4 in (6m)	1	12.51	12.51
Tubería PVC 1/2 in (6m)	2	8.27	16.54
Tanque de plástico HDPE 5m ³	1	1036.00	1,036.00
Bomba de diafragma DOSTEC	1	1992.63	1,992.63
Codo 1/2 in PVC	12	2.57	30.84
Codo 3/4 in PVC	1	8.32	8.32
Válvulas globo (1/2 in) de acero forjado	9	259.68	2,337.15
COSTO TOTAL			7,064.57

El costo del adsorbente es difícil de determinar debido a que es una zeolita natural que fue muestreada en la Cordillera Chongón-Colonche provincia del Guayas, la cual no está comercializada, se tomó como referencia una zeolita natural tipo clinoptilolita de Indonesia, una tonelada tiene un costo de \$ 130.00, este precio no incluye impuestos ni envío.

El costo preliminar del tratamiento de los efluentes de las curtiembres para la remoción de Cr (VI) mediante adsorción con zeolita es 46.61 \$/m³ para el tratamiento de 7 lotes cada mes durante un año.

La regeneración de la zeolita no formó parte de este estudio, por lo que no es posible tener un precio referencial, sin embargo, Fosso-Kankeu, Mulaba-Bafbiandi, Modipe & Maroga, (2013)

concluyeron que la regeneración de la zeolita tipo clinoptilolita con ácido nítrico 0.02M es efectiva, la regeneración de la zeolita es importante ya que permitiría usarla por más de un ciclo de adsorción permitiendo una reducción en los costos de operación del sistema.

Uno de los métodos más comunes para la remoción de Cr (VI) es la precipitación química, sin embargo, su mayor desventaja es que requiere una alta cantidad de sustancias químicas y que durante el proceso se genera grandes cantidades de lodos los cuales son difíciles de deshidratar; por lo general requiere una disposición final más cuidadosa y frecuente (Sharma, 2012).

Debido a los costos elevados de los tratamientos convencionales, la adsorción con el uso de materiales naturales ha sido estudiada, su principal ventaja es que esta técnica no genera lodos indeseables. La adsorción puede ser aplicada comercialmente, y sus costos pueden ser reducidos mediante el uso de adsorbentes naturales de bajo costo.

CAPÍTULO VI

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. CONCLUSIONES

- Se estableció un sistema por lotes o Batch para la remoción de Cr VI para tratar 3 m³ de efluente de las curtiembres, constituido por 4 torres de adsorción y 91.59 kg de adsorbente/torre; además del bombeo con una bomba de diafragma y un tanque de HDPE para la deposición del efluente tratado.
- Respecto a la caracterización mineralógica, la zeolita natural y la zeolita sintética poseen una composición mayoritaria tipo clinoptilolita/heulandita y faujasita, respectivamente; además la capacidad de intercambio total antes de la activación de la zeolita natural es 84.05 meq/100g y de la zeolita sintética 188.72 meq/100 g.
- El efluente tiene una concentración de Cr (VI) de 0.6 mg/L, DQO 1116 mg/L y pH 3.85, valores que se encuentran sobre el límite máximo permisible contemplado en el Acuerdo Ministerial 097.
- De acuerdo con los resultados de elementos mayoritarios por FRX, en la zeolita natural, la activación con NaOH fue mejor que con HCl, debido a que el NaOH promueve la eliminación de ciertos aniones y su reemplazo con Na⁺. La relación Si/Al en la zeolita sintética luego de la activación con NaOH y HCl tuvo variaciones mínimas, además no hubo variaciones significativas en los porcentajes de los óxidos constituyentes.
- En las pruebas de remoción de cromo (VI) con la solución sintética, el pH es un factor importante en el proceso, debido a que sin regularlo se obtuvo una remoción de Cr (VI) menor al 20% tanto con la ZN como con la ZS, mientras que al regularlo entre 2 y 2.5, la

remoción con la ZN NaOH y ZS NaOH fue de 82.86 y 56.67 %, respectivamente. En el caso de las pruebas de remoción de Cr (VI) con el efluente y con 100 mL se obtuvieron como mejores resultados 44.44 % con la ZN NaOH y 32.22 % con la ZS NaOH. Las diferencias entre la capacidad de remoción entre la solución sintética y el efluente probablemente se deben a que en el caso del efluente real parámetros como el DQO también pudieron haberse reducido por las zeolitas.

- La cantidad de Cr(VI) retenida por unidad de masa se incrementa con el tiempo para la ZN NaOH y ZS NaOH, para 100 mL de efluente se obtuvo 0.027 mg Cr(VI) /g con ZN NaOH y 0.020 mg Cr(VI) /g con ZS NaOH; además se puede concluir que las dos zeolitas tendrían similar capacidad de remoción independientemente del origen.
- De acuerdo con los resultados del análisis de varianza, el tipo de zeolita, la relación volumen efluente/cantidad adsorbente y su interacción influyen significativamente en la remoción de Cr (VI), siendo la relación volumen efluente/cantidad adsorbente el factor más significativo.
- El costo preliminar del tratamiento de los efluentes de las curtiembres mediante la adsorción con zeolita es 46.61 \$/m³, sin embargo, este precio disminuiría durante la operación, además la adsorción con zeolita no generaría lodos indeseables lo cual ahorraría costos de tratamiento, además que el costo del adsorbente es bajo.

6.2.RECOMENDACIONES

- Se sugiere que se realicen pruebas de remoción de zeolita natural sin activar para determinar si la remoción de Cr (VI) en efluentes reduce la concentración por debajo del límite máximo permisible, lo cual reduciría costos en reactivos.
- Realizar experimentos de remoción de Cr (VI) con zeolitas naturales comerciales, para poder plantear un tratamiento constante a lo largo del tiempo, ya que una de las debilidades podría darse al momento que la mina de zeolita no sea explotada.
- Realizar pruebas de regeneración de la zeolita para determinar el número de veces que puede ser reusada la zeolita, lo cual reduciría los costos de adsorbente, además podría analizarse la recuperación de cromo adsorbido con fines comerciales.

CAPÍTULO VII

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abril, I. (2018). *Análisis de la Cadena Productiva del Sector Industrial de Cuero y sus efectos en la producción de Calzado en la Provincia de Tungurahua*. (tesis de maestría). Universidad Católica Santiago de Guayaquil, Guayaquil, Ecuador.
- Ahamed, M. I. & Asiri, A. M. (Eds.). (2019). *Applications of Ion Exchange Materials in the Environment*. doi: 10.1007/978-3-030-10430-6
- Alegría, A. & Echegaray, R. (2017). Control de la contaminación en aguas residuales se curtiembres, mediante fotocatalisis heterogénea con TiO₂ (tesis de pregrado). Universidad de las Fuerzas Armadas, Sangolquí, Ecuador.
- APHA. (2012). Standard methods for the examination of water and wastewater, Washington DC., USA: E. W. Rice, R. B. Baird, A. D. Eaton and L. S. Clesceri. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) and Water Environment Federation (WEF)
- Azom, M. R., Mahmud, K., Yahya, S. M., Sontu, A., y Himon, S. B. (2012). Environmental impact assessment of tanneries: a case study of Hazaribag in Bangladesh. *International Journal of Environmental Science and Development*, 3(2), 152.
- Belay, A. A. (2010). Impacts of chromium from tannery effluent and evaluation of alternative treatment options. *Journal of Environmental Protection*, 1(01), 55.
- Breck, D. (1974). *Zeolite molecular sieves*. New York: Wiley Interscience

- Boycheva, S.V., & Zgureva, D.M. (2016). Surface studies of fly ash zeolites via adsorption/desorption isotherms. *Bulgarian Chemical Communications*, Special Issue A, 101-107
- Brunauer, S., Emmett, P.H. Y Teller, E: (1938). Adsorption of gases in Multimolecular Layers. *Jornal of American Chemical Society*. 60, 309-319
- Cámara de Industrias de Tungurahua. (2009). *Estudio sectores textil-confeción, cuero y calzado y metalmecánico carroceros de Tungurahua*. Recuperado de: https://issuu.com/gialrod/docs/estudio_-_estadisticas_tungurahua
- Cárdenas, S. & Ortega, J. (2015). Modelamiento y simulación de una columna de adsorción de lecho fijo para la remoción de Cr (VI) de soluciones acuosas utilizando aserrín como adsorbente (tesis de pregrado). Universidad de San Agustín de Arequipa, Arequipa, Perú.
- Castelló, L. (2017). Diseño de un sistema de adsorción para la eliminación de colorantes presentes en disolución acuosa (tesis de pregrado). Universitat Politècnica de València, València, España.
- Cerón, P. (2011). Estudio de un sistema físico-químico a escala prototipo de tratamiento de aguas residuales provenientes de una curtiembre. (tesis de pregrado). Universidad San Francisco de Quito, Quito, Ecuador.
- Cortés, R. (2007). *Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol*. (tesis doctoral). Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, México.

- Dipac Manta. (2016). *Planchas de acero inoxidable*. Quito, Ecuador.: Dipac® Manta S.A.
Recuperado de <http://www.dipacmanta.com/acero-inoxidable/planchas-inox-acero/planchas-inoxidables>
- Djaeni, M. Kurniasari, L. Purbasari, A. y Sasongko, SB. (2010). Activation of Natural Zeolite as Water Adsorbent for Mixed-Adsorption Drying. *The 1st International Conference on Materials Engineering (ICME) and 3rd AUN/SEED-Net Regional Conference on Materials (RCM)*. AUN/SEED-Net.Yogyakarta. Indonesia
- Du, G., Li, Z., Liao, L., Hanson, R., Leick, S., Hoepfner, N., & Jian, W.T. (2012). Cr (VI) retention and transport through Fe (III)-coated natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*.221, 118-123
- Downs, R.T. (2006). *The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of mineral*. Recuperado de <http://rruff.info/>
- Erdem, E., Karapinar, N., & Donat, R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interference Science* 280(2), 309-314.
- Fernandez, J. (2000). *Manual de Fito Depuración. Filtros de macrofitas en flotación*. Madrid: Universidad Politécnica de Madrid.
- Fernández, J. (2015). Diseño de un sistema de tratamiento de aguas residuales para optimizar el proceso de pelambre en la empresa “CURTIPIEL MARTÍNEZ”, Parroquia Izamba, Cantón Ambato, Provincia de Tungurahua, período 2013-2014 (tesis de pregrado). Universidad Técnica de Cotopaxi, Latacunga, Ecuador.
- Fipps, G. (2003). *Irrigation Water Quality Standars and SALinity Managment Strategies*, fact sheet B-1667. Recuperado de <https://aglifesciences.tamu.edu/baen/wp-content/uploads/sites/>

24/2017/01/B-1667.-Irrigation-Water-Quality-Standards-and-Salinity-Management-Strategies.pdf

Fosso-Kankeu, E., Mulaba-Bafubiandi, A. F., Modipe, J. T., & Maroga, E. S. (2013). Regeneration and Reuse of Clinoptilolite for Recovery of Copper and Cobalt from Aqueous Solutions. Presentado en Johannesburg, Lõuna-Aafrika: International Conference on Mining, Mineral Processing and Metallurgical Engineering, pp. 150-153. Recuperado de: <https://pdfs.semanticscholar.org/dac0/a0b61c9cf8f8fc4a8b8a2e4ecc8ea37d797b.pdf>

Gelves, J. (1994). Zeolitas naturales colombianas de la formación Combia, municipio de la Pintada: mineralogía, caracterización y aplicaciones (tesis doctoral). Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

Geo Ecuador. (2008). *Informe sobre el estado del medio ambiente*. Recuperado de: <http://www.flacsoandes.edu.ec/libros/digital/41447.pdf>

Georgiev, D., Bogdanov, B., Angelova, K., Markovska, I. & Hristov, Y. (2009). Synthetic zeolites- Structure, clasification, current trends in zeolite synthesis. Presentado en Stara Zagora Bulgaria: *Economics and Society Development on the Base of Knowledge: International Scientific Conference* pp. 1-5. Recuperado de: <https://www.researchgate.net/publication/>

Gil, J. (2012). *Tratamiento electroquímico para la remoción de metales pesados en residuos líquidos peligrosos generados en los laboratorios de docencia de la universidad del Cauca*. (tesis de maestría). Universidad del Valle, Santiago de Cali, Colombia.

Gobierno Provincia de Tungurahua. (2016). *Agenda Tungurahua desde la Visión Territorial*.

Recuperado de: <http://www.tungurahua.gob.ec/images/archivos/transparencia/2017/AgendaTerritorialTungurahua2016.pdf>

Granados-Correa, F. & Serrano-Gómez, J. (2010). Removal of chromium hexavalent ions from aqueous solution by retention onto iron phosphate. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 55(3), 312-316.

Gutiérrez, H. & De la Vara, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos*. (2da edición). México: McGraw Hill

Hernández, M. A., Rojas, F., Lara, V. H., Portillo, R., Castelán, R., Pérez, G., & Salas, R. (2010). Estructura porosa y propiedades estructurales de modernita y clinoptilolita. *Superficies y vacío*. 23(1), 51-56

Hommaid, O. & Hamdo, J. (2014). Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution on a Syrian surfactant-modified zeolite. *International Journal of ChemTech research*, 6(7), 3753-3761

Huanca, P. R., Paredes, B., Rodríguez, M, Gonzales, D.P., Tejada, T.R. y Chávez, J.E. (2018). Caracterización y aplicación de una zeolita natural de Ocuvi (Perú) para la remoción de Pb(II) en solución a nivel laboratorio. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 9(3), 3-4

Instituto Nacional de Investigación Geológico Minero Metalúrgico. (2014). *Informe del Corte del Río Guaraguao*. Quito.

International Zeolite Association, (2017). Index of natural zeolites datasheets. Recuperado de: <http://www.iza-online.org/natural/default.htm>

- Jayanudin, I. (2017). Preparation and characterization Fe-natural zeolite as heterogeneous catalyst in photo Fenton for degradation phenol. *International Journal of Chemical Concepts*, 3(4), 334-341
- Jiménez, M. (2004). Caracterización de minerales zeolíticos mexicanos. (tesis de pregrado). Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, México.
- Jurado, M. (2014). Estudio de la desaluminización post síntesis de una zeolita tipo A. (tesis de pregrado). Universidad Nacional de Colombia, Manizales, Colombia.
- Kotaś, J. & Stasicka, Z. (2000). Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, 7(3), 266
- Lemus, J. Soler, J. & Pina, M. (2008). Influencia del catión de intercambio y de la relación Si/Al en zeolitas como conductores protónicos para su uso en pilas PEMFC de alta temperatura. [1st Iberian Symposium of Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries, Bilbao 01-04 julio]. Recuperado de: http://ina.unizar.es/zeocell/documents/Publicaciones/HYCELTEC_2008_Influencia_del_cation.pdf
- Loor, L. (2017). Estudio de los residuos generados en el proceso de curtido y el impacto ambiental en la empresa Curtiduría Hidalgo. (tesis de pregrado). Universidad Tecnológica Indoamérica, Ambato, Ecuador.
- Losada, L. Bonilla, N. Buitrago, R. Bonilla, J. & Salamanca, M. (2015). Estudio preliminar de la capacidad de remoción de iones inorgánicos de una zeolita sintética tipo faujasita. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 11(2), 114-123

Machiels, L. Morante, F. Snellings, R. Calvo, B. Canoira, L. Paredes, C., y Elsen, J. (2008). Zeolite Mineralogy of the Cayo Formation in Guayaquil, Ecuador. *Applied Clay Science*. 42(1-2), 180-188

Ministerio del Ambiente. (2013). *Estudio de potenciales impactos ambientales y vulnerabilidad relacionada con las sustancias químicas y tratamiento de desechos peligrosos en el sector productivo del Ecuador*. Recuperado de: <http://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2013/03/PART11.pdf>

Ministerio del Ambiente. (2015). Acuerdo Ministerial No. 097 “*Refórmese el Texto Unificado de Legislación Secundaria*”. Registro Oficial: Quito Miércoles 4 de noviembre del 2015 N° 387. Administración del Señor Economista Rafael Correa Delgado

Ministerio de Industrias y Productividad. (2013). *Ecuador: modelo a seguir en el crecimiento del sector cuero y calzado*. Recuperado de: <https://www.industrias.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2013/02/047-Ecuador-modelo-a-seguir-en-el-crecimiento-del-sector-cuero-y-calzado.pdf>

Morante, F. (2004). *Las zeolitas de la costa de Ecuador (Guayaquil): Geología, caracterización y aplicaciones*. (tesis doctoral). Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España.

Mosqueda, D. (1997). *Estudio de zeolitas naturales y modificadas para su utilización como catalizadores de control ambiental*. (tesis de maestría). Instituto Tecnológico de Monterrey, Monterrey, México.

Mott, R. (2006). *Mecánica de fluidos*. Recuperado de: books.google.com.ec/books?isbn=9702608058

- Mwinyihija, M. (2010). Main Pollutants and Environmental Impacts of the Tanning Industry. Springer Publisher. *Ecotoxicological diagnosis in the tanning industry*. [versión electrónica]. doi: 10.1007/978-1-4419-6266-9_2
- Nigam, H., Das, M., Chauhan, S., Pandey, P., Swati, P., Yadav, M., y Tiwari, A. (2015). Effect of chromium generated by solid waste of tannery and microbial degradation of chromium to reduce its toxicity: a review. *Adv Appl Sci Res*, 6(3), 129-136.
- Panayotova, M. (2015). Possible use of metal-modified clinoptilolite for chromium removal from wastewater, en: Annual of the University Of Mining And Geology “St. Ivan Rilski, vol. 58, Part II, Mining and Mineral Processing, 163-167.
- Pandey, P.K. Sharma, S.K. & Sambhi, S.S. (2010). Kinetics and equilibrium study of chromium adsorption on zeolite NaX. *Int.J:Environ.Sci.Tech*. 7(2), 395-404
- Paredes, D. (2014). Estudio de la modificación termoquímica de una zeolita para incrementar su capacidad de intercambio catiónico (CIC) y aplicarla en remediación de aguas contaminadas con plomo II. (tesis de pregrado). Universidad Nacional de San Agustín, Arequipa, Perú.
- Oficina Nacional Cubana. (2008). Norma Cubana 626. Normativa Nacional Zeolitas. Determinación de la capacidad de intercambio catiónico total. Método del cloruro de amonio.
- Olmos, R., Marqués, R., & Moreno, F. (2003) *El agua en el medio ambiente: muestreo y análisis*. México: Plaza y Valdés.
- PCE Deutschland GmbH, (2019). *Bomba dosificadora oscilante serie Dostec*. Meschede, Alemania.: Copyright ©2019 PCE Deutschland GmbH. Recuperado de <https://www.pce->

instruments.com/espanol/laboratorio/instrumento-de-laboratorio/bomba-dosificadora-itc-bomba-dosificadora-oscilante-serie-dostec-det_270771.htm

Perry, R., Green, D. & Maloney, J. (2001). *Chemical Engineers' Handbook*. New York, EEUU: Editorial McGraw-Hill

Pinedo, R. (2012). *Impactos ambientales generados por la curtiembre D-Leyse, en el distrito del Porvenir, Provincia Trujillo (tesis de pregrado)*. Universidad Agraria de la Selva, Tingo María, Perú.

Ramos, M. (2015). *Evaluación de metodologías para disminuir la contaminación existente en los efluentes líquidos generados en el proceso de producción de la curtiduría Aldás (tesis de maestría)*. Universidad Técnica de Ambato, Ambato, Ecuador.

Rodas M. & Ñurinda, E. (2016). *Estudio de cromo hexavalente en columna de lecho fijo con biomasa de tamarindo (tesis de pregrado)*. Universidad Nacional de Ingeniería, Managua, Nicaragua.

Rosales, C. (2014). *Estudio de la remoción de Cr (VI) presente en soluciones acuosas empleando un silicato natural y modificado. (tesis de maestría)*. Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, México.

Ruiz, M., Mayorga, C., Mantilla, L. & López, P. (2016). *Gestión Económica Ambiental Del Sector Curtiembre de Ambato*. Augusto Guzzo Revista Académica. *1*(17), 133-142.

Santana, A. (2016). *El cumplimiento de las Normas Ambientales y su relación con la competitividad de las PYMES del sector curtiembre del cantón Ambato (tesis de pregrado)*. Universidad Técnica de Ambato, Ambato, Ecuador.

Sharma, Y. (2012). *A guide to the economic removal of metals from aqueous solutions*. Recuperado de <https://books.google.com.ec/books?id=y00uIkbWddQC&printsec=frontcover#v=onepage&q&f=false>

Scott, P. (2011). *Applied and Computational fluid mechanics*. Recuperado de: <https://books.google.com.ec/books?id=Y8e4q-ZIqYC&printsec=frontcover&hl=es#v=onepage&q&f=false>

Sigler, W. A., & Bauder, J. (2017). Alcalinidad, pH y sólidos disueltos totales. Recuperado de: http://region8water.colostate.edu/PDFs/we_espanol/Alkalinity_pH_TDS%202012-11-15-SP.pdf

Sinnott, R. (2005). *Chemical Engineering Design*. San Francisco, EEUU: Editorial ELSEVIER

Treybal, R. (1980). *Operaciones de transferencia de masa*. Recuperado de : <https://fenomenosdetransporte.files.wordpress.com/2008/05/operaciones-de-transferencia-de-masa-robert-e-treybal.pdf>

Vidal, G. & Méndez, R. (2007). *La Industria del Curtido: Estado Actual y Tendencias*. R. Méndez (Ed.), *Producción Limpia en la Industria de Curtiembre*, pp. 9-20. Santiago de Compostela: Universidad Santiago de Compostela.

Vilarrasa, E. (2014). *Desarrollo de materiales para adsorción*. (tesis doctoral). Universidad de Málaga, Málaga, España.

Yulianis, Y., Muhammad, S., Pontas, K., Mariana, M., y Mahidin, M. (2018). Characterization and Activation of Indonesian Natural Zeolite from Southwest Aceh District-Aceh Province. *IOP Conference Series: materials Science and Engineering*. 1(358), 1-7

Wekker V. (2004). *Sistemas de bombeo*. Recuperado de: https://aducarte.weebly.com/uploads/5/1/2/7/5127290/sistema_hidroneumatico.pdf

Zappe, R.W. (1999). *Valve selection handbook*. Recuperado de: <https://books.google.com.ec/books?id=o2Qfhf2rjNYC&printsec=frontcover#v=onepage&q&f=false>

ANEXOS

- ANEXO I-Puntos de muestreo de zeolita
- ANEXO II-Sistema de adsorción