

CAPÍTULO 3: RESULTADOS

3.1 Determinación de las propiedades del suelo.

Textura

Mediante separado y pesado del suelo retenido en cada tamiz, por granulometría se obtuvieron los siguientes porcentajes de componentes: 33% de limo y arcilla y 67% de arena; de manera que la textura del suelo corresponde a una arena limosa.

Contenido de níquel.

Los suelos contaminados artificialmente con 100 mg/kg de níquel y que fueron analizados por GRUNTEC tuvieron una concentración de 98 mg/kg del metal.

Parámetros adicionales

La capacidad de intercambio catiónico fue 10,5 meq/100g; el contenido de nitrógeno total 0,89% y contenido de materia orgánica seca menor al 0,5%.

3.2 Cuantificación del porcentaje de remoción de níquel mediante extracción ácida con dos tratamientos.

En el diseño factorial aplicado a la extracción ácida, existen tres efectos que explican el 70,3% de la varianza de la variable dependiente reducción de níquel. Según la Tabla 3.1 variable tipo de ácido afecta significativamente el porcentaje de extracción del metal ($\text{Sig}=0,016 < 0,05$). Además la variable concentración de metal en el suelo presenta un efecto significativo en la variable dependiente ($\text{Sig}=0,000 < 0,05$).

Esto indica que a medida que aumenta la concentración, la efectividad de la digestión ácida disminuye, como puede apreciarse en la figura 3.1.

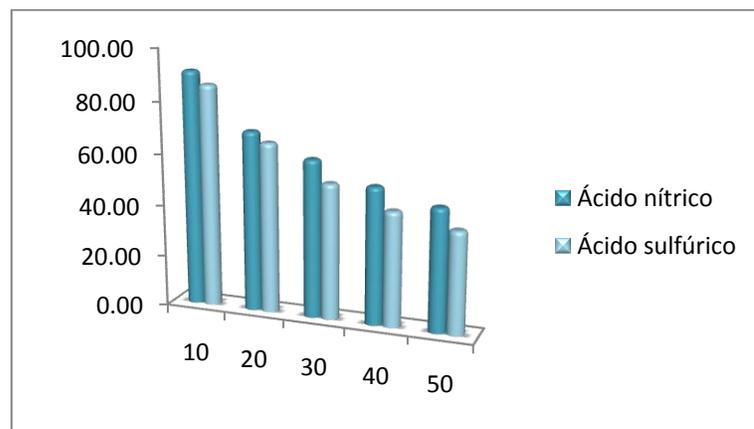


Figura 3. 1 Comparación de los porcentajes de remoción de níquel obtenidos utilizando dos tipos de ácido.

3.2.1 ANOVA del diseño factorial 2x5 aplicado a la digestión ácida.

Tabla 3. 1 Análisis estadístico del arreglo factorial aplicado a la digestión ácida donde la variable dependiente es el porcentaje de remoción de níquel.

Fuente	Suma de cuadrados tipo III	gl	Media cuadrática	F	Significación
Modelo corregido	16203,437 ^a	9	1800,382	16,539	,000
Intersección	224744,760	1	224744,760	2064,544	,000
Concentración	15466,374	4	3866,594	35,519	,000
Ácido	680,179	1	680,179	6,248	,016
Concentración * Ácido	56,884	4	14,221	,131	,971
Error	5442,964	50	108,859		
Total	246391,161	60			
Total corregida	21646,400	59			

a. R cuadrado = ,749 (R cuadrado corregida = ,703)

3.2.2 Gráficos de perfil aplicados al porcentaje de reducción obtenido mediante la digestión ácida.

En la figura 3.2 se aprecia la disminución de la efectividad de cada uno de los ácidos a medida que aumenta la concentración de níquel en el suelo. Mientras que la figura 3.3 demuestra que el tratamiento con la mezcla de HNO₃:HCl 3:1 es más eficiente que el H₂SO₄.

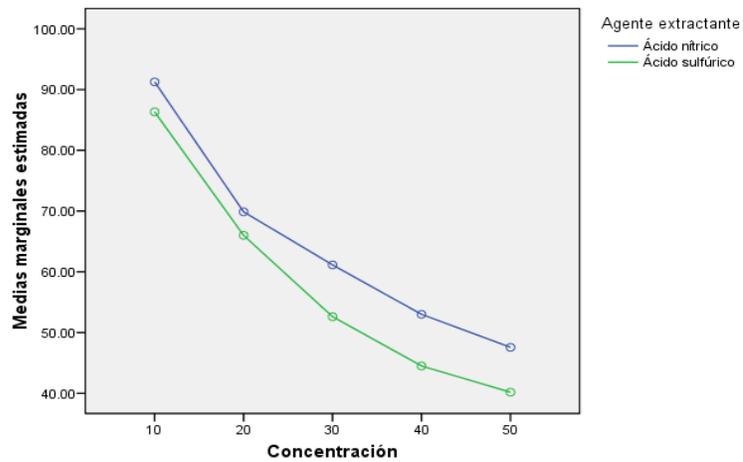


Figura 3. 2 Gráfica de perfil donde se relacionan la concentración de níquel en el suelo con el porcentaje de remoción obtenido con cada tipo de ácido.

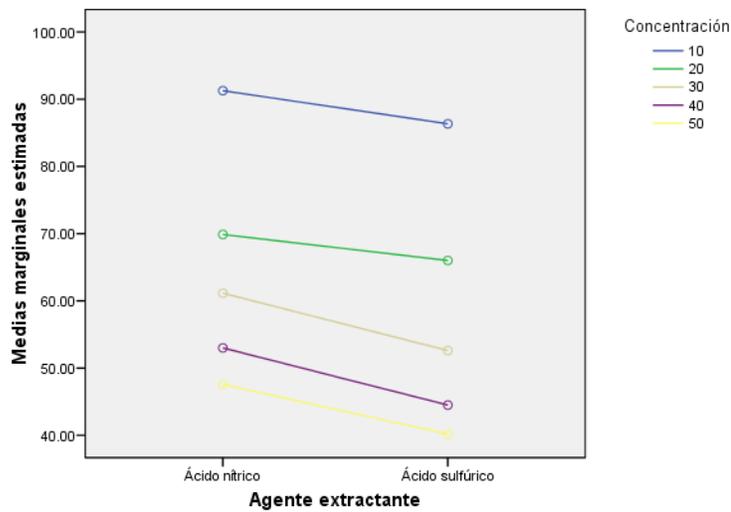


Figura 3. 3 Gráfica de perfil donde se relacionan los tipos de ácidos utilizados con el porcentaje de remoción obtenido con cada concentración inicial de suelo (10 mg/kg, 20 mg/kg, 30 mg/kg, 40 mg/kg, 50 mg/kg).

3.3 Cuantificación del porcentaje de remoción de níquel mediante nanodendímeros.

Los resultados de las mediciones realizadas en el CEINCI se compararon con los obtenidos en el laboratorio de Química de la Universidad Central. Estos datos se sometieron a la prueba estadística T de Student y se determinó que no existe diferencia significativa entre ellos.

Los porcentajes de extracción de níquel aplicando cada tipo de nanodendímeros, se muestran en las siguientes Tablas 3.2 y 3.3. Los ensayos se realizaron con tres repeticiones y los promedios de las mediciones obtenidas en el laboratorio de la Universidad Central del Ecuador y en la Escuela Politécnica del Ejército se muestran en la Tabla 3.2 los resultados fueron analizados en el programa SPSS y se comprobó que la diferencia entre equipos no es significativa.

Tabla 3. 2 Comparación del porcentaje de remoción de níquel con cada nanodendímero en dos espectrofotómetros de absorción atómica.

Código	Grupo funcional Nanodendímero	Nanodendímero %	Ni suelo mg/kg	%Central	% ESPE
24.0	G4.5-COOH	0,1	100	50,324	59,2
25.0	G4.5-COOH	0,1	200	96,3875	92,57
26.0	G4.5-NH ₂	0,1	100	50,48	59,4
27.0	G4.0-OH	0,1	100	47,53	55
28.0	G4.0-OH	0,1	200	71,4	78,5
29.0	G4.0-NH ₂	0,1	200	68,93	83,2
30.0	G4.0-NH ₂	0,04	100	57,94	75,5
31.0	G4.0-OH	0,04	100	45,17	55
33.0	G4.5-COOH	0,04	200	86,32	88,34
34.0	G4.5-COOH	0,04	200	90,59	99,75
35.0	G4.0-OH	0,04	200	89,32	91,3
36.0	G4.0-NH ₂	0,04	100	75,56	84,56

Tabla 3. 3 Resultados de la aplicación del arreglo factorial para el tratamiento que presenta mayor porcentaje de extracción de níquel.

Grupo funcional	% Nano dendímero	mg.kg⁻¹ níquel en suelo	Porcentaje de extracción
COOH	0,1	100	81,5
COOH	0,1	200	65,39
NH ₂	0,1	100	45,24
OH	0,1	100	23,77
OH	0,1	200	35,7
NH ₂	0,1	200	34,47
NH ₂	0,04	100	23,18
OH	0,04	100	22,59
COOH	0,04	100	43,61
COOH	0,04	200	45,3
OH	0,04	200	44,66
NH ₂	0,04	200	18,89
COOH	0,1	100	87,42
COOH	0,1	200	68,93
NH ₂	0,1	100	48,86
OH	0,1	100	75,9
OH	0,1	200	35,7
NH ₂	0,1	200	34,47
NH ₂	0,04	100	27,34
OH	0,04	100	22,62
COOH	0,04	100	63,61
COOH	0,04	200	62,8
OH	0,04	200	44,58
NH ₂	0,04	200	18,12
COOH	0,1	100	84,76
COOH	0,1	200	69,07
NH ₂	0,1	100	46,72
OH	0,1	100	24,58
OH	0,1	200	36,3
NH ₂	0,1	200	33,71
NH ₂	0,04	100	25,45
OH	0,04	100	21,98
COOH	0,04	100	68,52
COOH	0,04	200	63,91
OH	0,04	200	44,12
NH ₂	0,04	200	17,61

3.3.1 ANOVA del diseño factorial 2x2x3 aplicado a los tratamientos con nanodendímeros.

Tabla 3. 4 Resultados del análisis de varianza. Pruebas de los efectos inter-sujetos.

Variable dependiente: Porcentaje metal extraído

Fuente	Suma de cuadrados tipo III	gl	Media cuadrática	F	Significación
Modelo corregido	12758,357 (a)	11	1159,851	11,628	,000
Intersección	72120,177	1	72120,177	723,033	,000
Concentración	1786,725	1	1786,725	17,913	,000
Metal	113,607	1	113,607	1,139	,296
Dendímero (grupo funcional)	9100,056	2	4550,028	45,616	,000
Concentración * Metal	592,906	1	592,906	5,944	,023
Concentración * Nanodendímero	353,366	2	176,683	1,771	,192
Metal * Nanodendímero	630,278	2	315,139	3,159	,061
Concentración * Metal * Nanodendímero	181,419	2	90,709	,909	,416
Error	2393,921	24	99,747		
Total	87272,455	36			
Total corregida	15152,278	35			

(a) R cuadrado = ,842

En el diseño factorial aplicado a los ensayos con nanodendímeros los efectos causados por los factores concentración del nanodendímero, concentración del metal en el suelo y el tipo de grupo funcional, explican el 84,2% de la varianza de la variable dependiente porcentaje de metal extraído. Como se aprecia en la Tabla 3.4 los factores concentración del nanodendímero y grupo funcional tienen un efecto significativo en el porcentaje de metal extraído (Sig=0,023 y 0,00 respectivamente), mientras que la concentración del metal en el suelo no presenta un efecto significativo sobre el porcentaje de extracción.

3.3.2 Gráficos de perfil aplicados al porcentaje de metal extraído obtenido mediante la aplicación de nanodendímeros.

En la figura 3.4 se evidencia la efectividad del nanodendímero PAMAM G4.5 cuyos grupos terminales son carboxílicos (-COOH). Además se aprecia que la concentración al 0,1% de nanodendímero se consigue un porcentaje de metal extraído superior al que se obtiene con la concentración 0,04%.

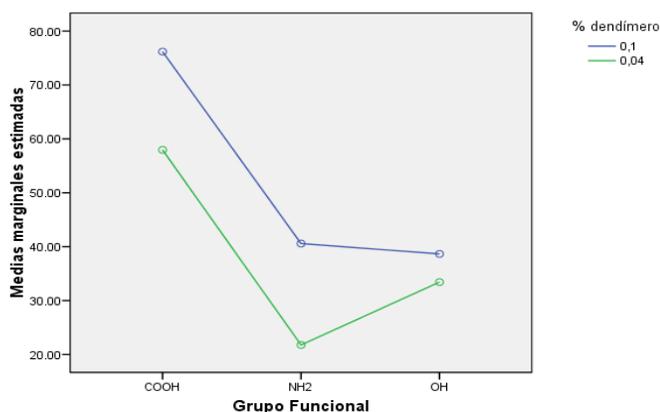


Figura 3. 4 Gráfica de perfil donde se relacionan los grupos funcionales con el porcentaje de metal extraído obtenido según la concentración del nanodendímero.

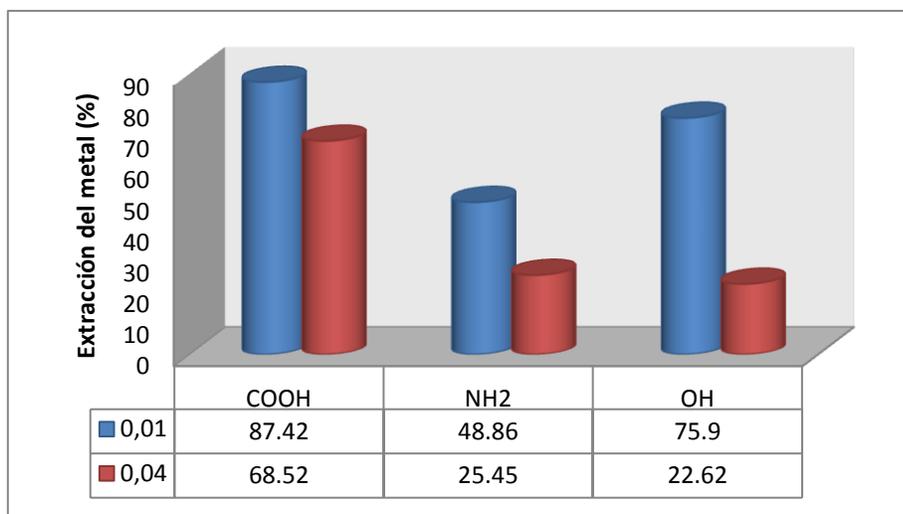


Figura 3. 5 Porcentajes de extracción del metal aplicando tres nanodendímeros de diferente grupo funcional a dos concentraciones 0,1 y 0,04%.

3.4 Evaluación de la competencia entre metales a través de la cuantificación del porcentaje de remoción de níquel, cadmio, calcio y magnesio utilizando nanodendímeros.

El PAMAM G4.5 mostró el porcentaje de remoción más alto para los metales pesados níquel y cadmio. Los resultados del ensayo se pueden apreciar en la figura 3.6.

Tabla 3. 5 Resultados de la aplicación del arreglo factorial para obtener el tratamiento que presenta mayor porcentaje de remoción de níquel, cadmio, calcio y magnesio.

Grupo funcional	Metal	%Nanodendímero	Kg suelo	mg Kg ⁻¹ metal en suelo	Porcentaje
G4.0-OH	Ni	0,1	0,01	200	25,6
G4.0-OH	Ca	0,1	0,01	200	50,7
G4.0-OH	Mg	0,1	0,01	200	58,25
G4.0-OH	Cd	0,1	0,01	200	51,1
G4.0-NH2	Ni	0,1	0,01	200	53,4
G4.0-NH2	Ca	0,1	0,01	200	12,75
G4.0-NH2	Mg	0,1	0,01	200	68,1
G4.0-NH2	Cd	0,1	0,01	200	62,25
G4.5-COOH	Ni	0,1	0,01	200	37,95
G4.5-COOH	Ca	0,1	0,01	200	8,25
G4.5-COOH	Mg	0,1	0,01	200	63,25
G4.5-COOH	Cd	0,1	0,01	200	94,35
G4.0-OH	Ni	0,04	0,01	200	60,55
G4.0-OH	Ca	0,04	0,01	200	14,51
G4.0-OH	Mg	0,04	0,01	200	73,1
G4.0-OH	Cd	0,04	0,01	200	80,32
G4.0-NH2	Ni	0,04	0,01	200	91,11
G4.0-NH2	Ca	0,04	0,01	200	4,5
G4.0-NH2	Mg	0,04	0,01	200	68,875
G4.0-NH2	Cd	0,04	0,01	200	65,3
G4.5-COOH	Ni	0,04	0,01	200	35,75
G4.5-COOH	Ca	0,04	0,01	200	76,008
G4.5-COOH	Mg	0,04	0,01	200	68,55
G4.5-COOH	Cd	0,04	0,01	200	91,28
G4.0-OH	Ni	0,1	0,01	100	37,8
G4.0-OH	Ca	0,1	0,01	100	21,448
G4.0-OH	Mg	0,1	0,01	100	88,2

G4.0-OH	Cd	0,1	0,01	100	69,3
G4.0-NH2	Ni	0,1	0,01	100	42,7
G4.0-NH2	Ca	0,1	0,01	100	18,3
G4.0-NH2	Mg	0,1	0,01	100	14,98
G4.0-NH2	Cd	0,1	0,01	100	61,4
G4.5-COOH	Ni	0,1	0,01	100	92,7
G4.5-COOH	Ca	0,1	0,01	100	38,16
G4.5-COOH	Mg	0,1	0,01	100	87,78
G4.5-COOH	Cd	0,1	0,01	100	79,7
G4.0-OH	Ni	0,04	0,01	100	42,8
G4.0-OH	Ca	0,04	0,01	100	34,67
G4.0-OH	Mg	0,04	0,01	100	13,3
G4.0-OH	Cd	0,04	0,01	100	75,4
G4.0-NH2	Ni	0,04	0,01	200	21,45
G4.0-NH2	Ca	0,04	0,01	200	13,62
G4.0-NH2	Mg	0,04	0,01	200	6,445
G4.0-NH2	Cd	0,04	0,01	200	39,25
G4.5-COOH	Ni	0,04	0,01	200	24,25
G4.5-COOH	Ca	0,04	0,01	200	2,7
G4.5-COOH	Mg	0,04	0,01	200	52,48
G4.5-COOH	Cd	0,04	0,01	200	45,4

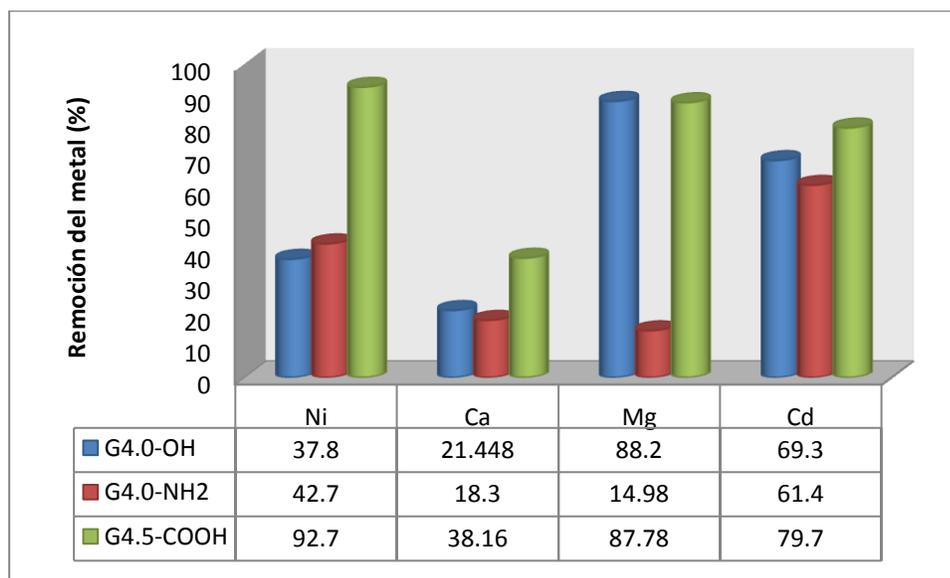


Figura 3. 6 Porcentajes de remoción del metal aplicando los tres nanodendrímeros de diferente grupo funcional a cuatro metales: níquel, calcio, magnesio y cadmio.

3.4.1 ANOVA del diseño factorial 4x3x2x2 aplicado al ensayo de competencia entre metales.

En el diseño factorial aplicado a los ensayos de competencia de metales, los efectos causados por los tres factores, concentración de metal en el suelo, grupo funcional y concentración del nanodendrímero, explican el 64,77% de la varianza de la variable dependiente porcentaje de remoción del metal. Como se evidencia en la Tabla 3.6 el factor tipo de metal afecta significativamente el porcentaje de remoción (Sig=0,00), mientras que los factores concentración del metal en el suelo y grupo funcional no tienen efecto significativo (Sig.= 0,271 y 0,961, respectivamente Sig= > 0,05).

Tabla 3. 6 Resultados de la aplicación del ANOVA al arreglo factorial para obtener el tratamiento que presenta mayor porcentaje de remoción de níquel, cadmio, calcio y magnesio.

Variable dependiente: Porcentaje de remoción del metal

Fuente	Suma de cuadrados tipo III	gl	Media cuadrática	F	Significación
Modelo corregido	23533,838(a)	23	1023,210	1,915	,060
Intersección	125171,243	1	125171,243	234,278	,000
Grupo metal	42,358	2	21,179	,040	,961
Suelo	14421,331	3	4807,110	8,997	,000
Grupo * metal	678,297	1	678,297	1,270	,271
Grupo * Suelo	3823,442	6	637,240	1,193	,344
metal * Suelo	541,198	2	270,599	,506	,609
Grupo * metal * Suelo	1849,266	3	616,422	1,154	,348
Error	2177,948	6	362,991	,679	,668
Total	12822,864	24	534,286		
Total corregida	161527,945	48			
	36356,702	47			

a R cuadrado = ,647

3.4.2 Cálculo teórico del número de átomos que son capturados por molécula de cada nanodendímero.

3.4.2.1 PAMAM G4.5-COOH

En el caso del níquel el número de sitios y constante de unión calculados mediante la gráfica de Scatchard-Klotz fueron $n = 62,5$ y $K_b = 9,8 \times 10^{-5}$ respectivamente.

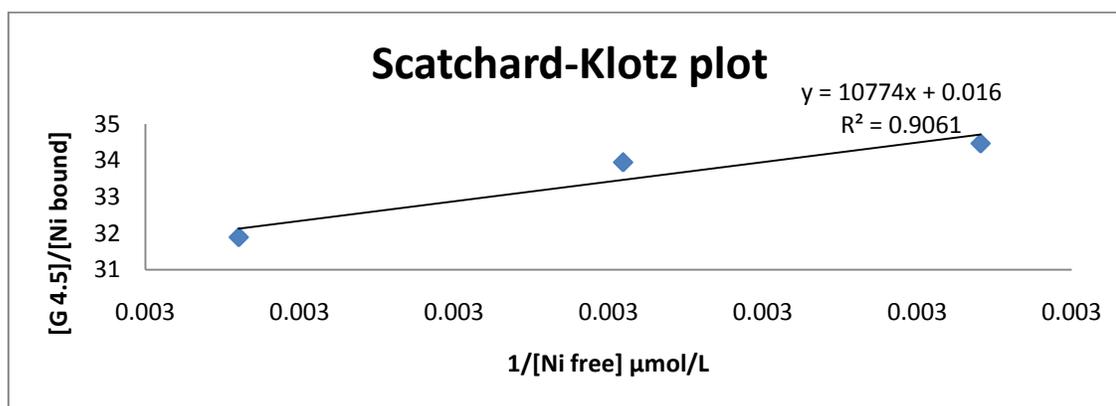


Figura 3. 7 Estimación de los átomos de níquel atrapados por cada molécula G4.5-COOH.

En cuanto al cadmio, el número de sitios y constante de unión calculados mediante la gráfica de Scatchard-Klotz fueron $n = 10,7$ y $K_b = 0,000177$ respectivamente.

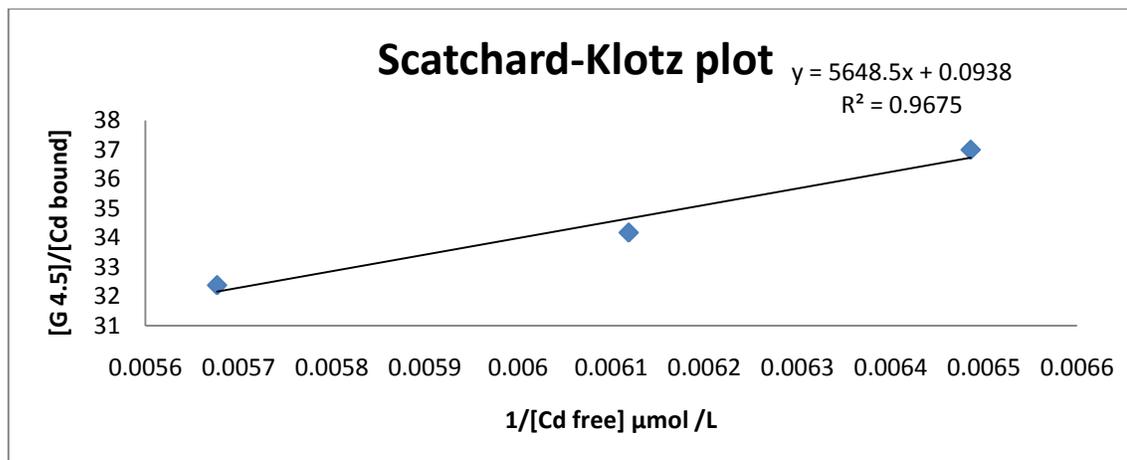


Figura 3. 8 Estimación de los átomos de cadmio atrapados por cada molécula G4.5-COOH.

3.4.2.2 PAMAM G4.0-NH₂

En el caso del níquel, el número de sitios y constante de unión calculados mediante la gráfica de Scatchard-Klotz fueron $n = 13,6$ y $K_b = 4,78 \times 10^{-5}$ respectivamente.

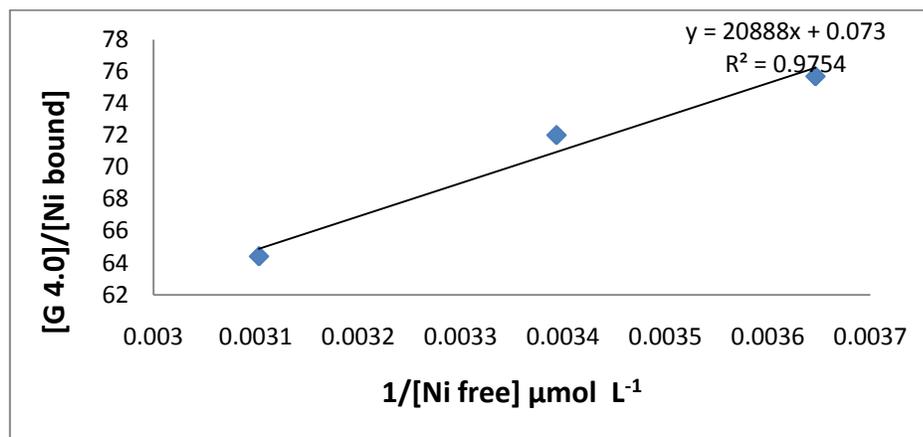


Figura 3. 9 Estimación de los átomos de níquel atrapados por cada molécula G4.0-NH₂.

En cuanto al cadmio, el número de sitios y constante de unión calculados mediante la gráfica de Scatchard-Klotz fueron $n = 8,08$ y $K_b = 8,98 \times 10^{-5}$ respectivamente.

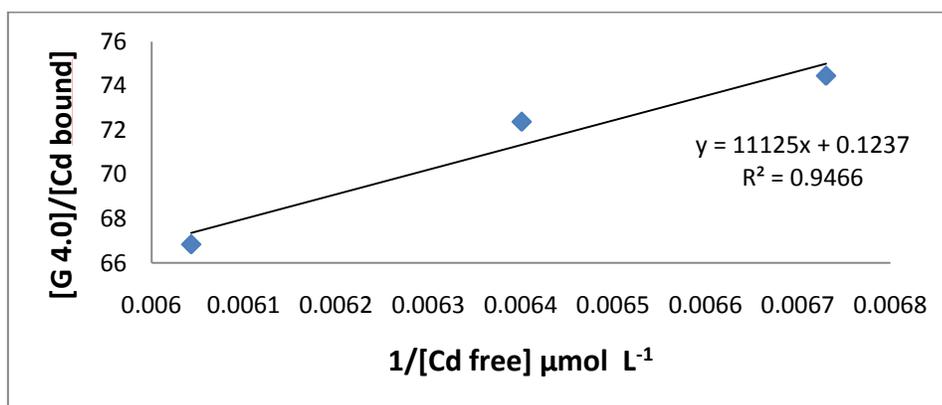


Figura 3. 10 Estimación de los átomos de cadmio atrapados por cada molécula G4.0-NH₂.

3.4.2.3 PAMAM G4.0-OH

En el caso del níquel, el número de sitios y constante de unión calculados mediante la gráfica de Scatchard-Klotz fueron $n = 59,7$ y $K_b = 4,09 \times 10^{-5}$ respectivamente.

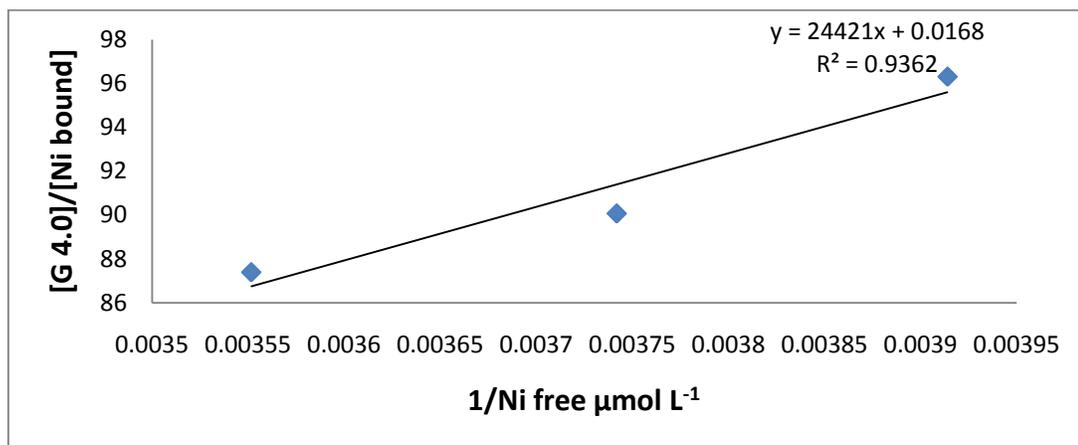


Figura 3. 11 Estimación de los átomos de níquel atrapados por cada molécula G4.0-OH.

En cuanto al cadmio, el número de sitios y constante de unión calculados mediante la gráfica de Scatchard-Klotz fueron $n = 11,7$ y $K_b = 7,68 \times 10^{-5}$ respectivamente.

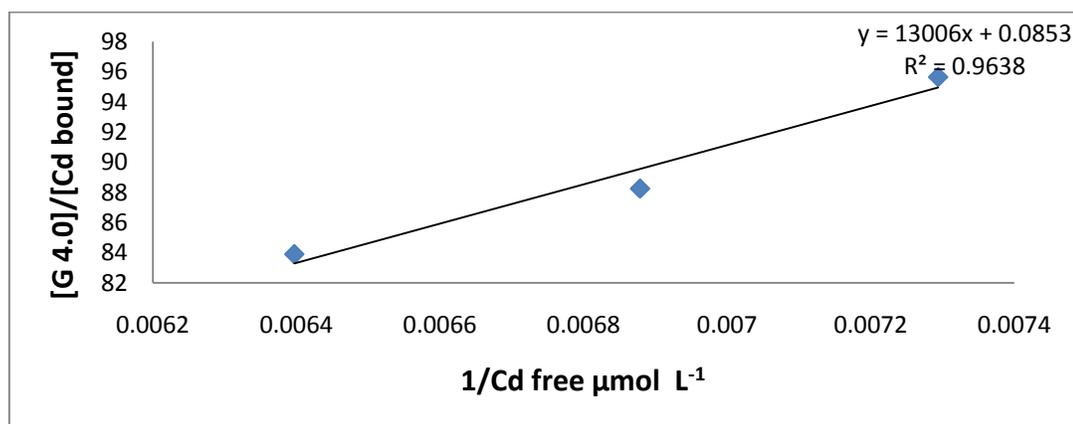


Figura 3. 12 Estimación de los átomos de cadmio atrapados por cada molécula G4.0-OH.

3.5 Regeneración de los nanodendímeros utilizados.

La resina de intercambio iónico DOW 3N capturó eficientemente los átomos de níquel y cadmio, cuya concentración fue cuantificada por espectrofotometría de absorción atómica y se obtuvieron concentraciones menores a 1 mg/L. Sin embargo los átomos de calcio y magnesio permanecieron en la solución del nanodendímero en una concentración de 60 mg/L aproximadamente.

3.6 Utilización de nanodendímeros regenerados.

El mayor porcentaje de remoción de níquel se obtuvo al utilizar el PAMAM G4.0-NH₂. Este corresponde al 61,15% de la concentración inicial. En el caso del cadmio, el PAMAM G4.0-OH logró el porcentaje de remoción más alto el cual corresponde a 63,45%.

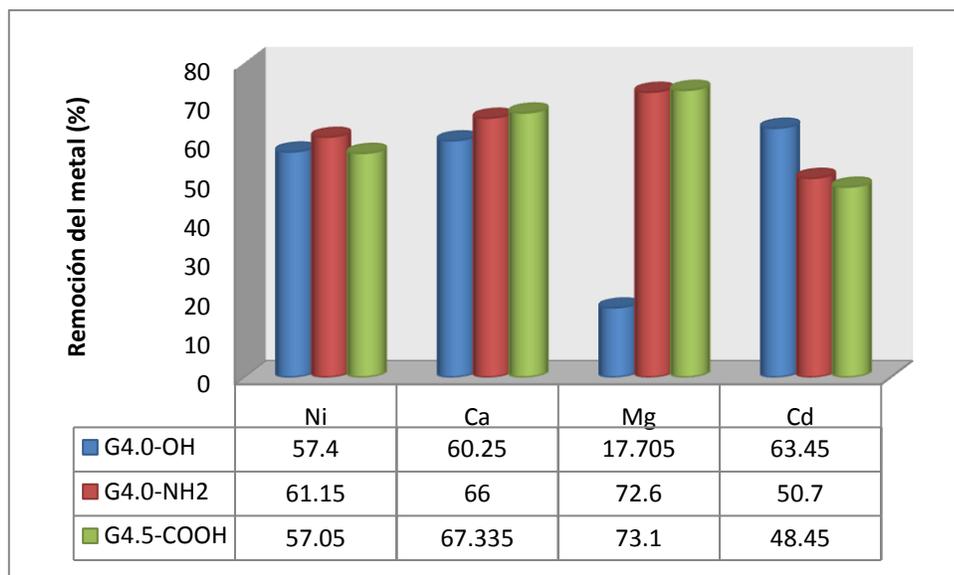


Figura 3. 13 Porcentajes de remoción del metal aplicando los tres nanodendímeros regenerados a cuatro metales: níquel, calcio, magnesio y cadmio.

Tabla 3. 7 Cálculo del porcentaje de remoción de cada metal mediante nanodendímeros regenerados con concentración al 0,1%.

Grupo funcional	Metal	Kg suelo	Suelo mg/Kg	Medida mg/L	Porcentaje
G4.0-OH	Ni	0,01	200	114,8	57,4
G4.0-OH	Ca	0,01	200	120,5	60,25
G4.0-OH	Mg	0,01	200	35,41	17,705
G4.0-OH	Cd	0,01	200	126,9	63,45
G4.0-COOH	Ni	0,01	200	55,3	27,65
G4.0-COOH	Ca	0,01	200	176,9	88,45
G4.0-COOH	Mg	0,01	200	128,8	64,4
G4.0-COOH	Cd	0,01	200	69,4	34,7
G4.0-NH2	Ni	0,01	200	95,9	47,95
G4.0-NH2	Ca	0,01	200	144,1	72,05
G4.0-NH2	Mg	0,01	200	118,8	59,4
G4.0-NH2	Cd	0,01	200	83,5	41,75
G4.0-COOH	Ni	0,01	200	114,1	57,05
G4.0-COOH	Ca	0,01	200	134,67	67,335
G4.0-COOH	Mg	0,01	200	146,2	73,1
G4.0-COOH	Cd	0,01	200	96,9	48,45
G4.0-OH	Ni	0,01	200	84	42
G4.0-OH	Ca	0,01	200	112	56
G4.0-OH	Mg	0,01	200	144,2	72,1
G4.0-OH	Cd	0,01	200	75,5	37,75
G4.0-NH2	Ni	0,01	200	122,3	61,15
G4.0-NH2	Ca	0,01	200	132	66
G4.0-NH2	Mg	0,01	200	145,2	72,6
G4.0-NH2	Cd	0,01	200	101,4	50,7

Tabla 3. 8 ANOVA del porcentaje de remoción de metal obtenido por cada tipo de nanodendímero regenerado.

Fuente	Suma de cuadrados tipo III	gl	Media cuadrática	F	Significación
Modelo corregido	3199,257(a)	11	290,842	1,180	,388
Intersección	74748,566	1	74748,566	303,308	,000
Grupo	303,977	2	151,988	,617	,556
Metal	1893,813	3	631,271	2,562	,104
Grupo * Metal	1001,467	6	166,911	,677	,671
Error	2957,335	12	246,445		
Total	80905,157	24			
Total corregida	6156,591	23			

a R cuadrado = ,520 (R cuadrado corregida = ,079)

La intersección ente las variables grupo funcional y tipo de metal es significativa (Sig.=0,000 < 0,05), por lo que es preciso recurrir a un gráfico de perfil para interpretar el resultado. Como se aprecia en la figura 3.13; para el caso del PAMAMG4.5-COOH y del PAMAMG4.0-NH₂, el calcio y el magnesio son los metales que mayor porcentaje de remoción presentaron. Mientras que en el caso del PAMAMG4.0-OH, los metales que mayor porcentaje de remoción presentaron fueron el calcio y el níquel.

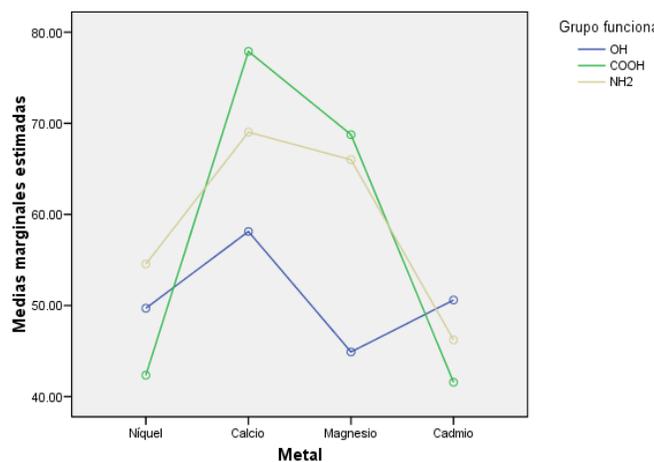


Figura 3. 14 Porcentaje de remoción obtenido por cada tipo de nanodendímero según su afinidad por cada metal.

3.7 Influencia potencial iónico en la extracción de cadmio

Tabla 3. 9 Cálculo del porcentaje de remoción de cada metal mediante nanodendímeros regenerados.

NaCl mM	Grupo funcional nanodendímero	Nanodendímero %	kg suelo	Metal en suelo mg/kg	Porcentaje remoción
	G4.5-COOH				
10	Cd	0,1	0,01	100	3,73
10	Cd	0,1	0,01	100	11,26
10	Cd	0,1	0,01	100	4,38
1	Cd	0,1	0,01	100	8,6
1	Cd	0,1	0,01	100	12,8
1	Cd	0,1	0,01	100	14,93
0,1	Cd	0,1	0,01	100	37,5
0,1	Cd	0,1	0,01	100	24,1
0,1	Cd	0,1	0,01	100	37,7

Tabla 3. 10 ANOVA del diseño completamente al azar (DCA) aplicado al ensayo de fuerza iónica. Variable dependiente: Porcentaje remoción de cadmio

Fuente	Suma de cuadrados tipo III	gl	Media cuadrática	F	Significación
Modelo corregido	1182,407(a)	2	591,204	20,031	,002
Intersección NaCl	2669,444	1	2669,444	90,445	,000
Error	177,088	6	29,515	20,031	,002
Total	4028,940	9			
Total corregida	1359,495	8			

a R cuadrado = ,870 (R cuadrado corregida = ,826)

En el DCA aplicado a los ensayos de influencia del potencial iónico se observa que los tres niveles del factor concentración de NaCl explican el 87% de la varianza de la variable dependiente porcentaje de remoción de cadmio. Además el valor del estadístico F

indica que las concentraciones de NaCl tienen un efecto significativo en el porcentaje de remoción del metal. (Sig=0,02)

En la tabla 3.11 se muestra la prueba de Tukey al 5% realizada mediante la comparación de medias entre los tratamientos. Existen dos subconjuntos, de los cuales el subconjunto 1 que corresponde a la concentración 0,1 mM de NaCl, muestra mejor porcentaje de remoción de cadmio.

Tabla 3. 11 Prueba de Tukey aplicada al proceso de remoción de cadmio de acuerdo a la concentración de NaCl.

Concentración mM NaCl	N	Subconjunto	
		2	1
10	3	6,4567	
1	3	12,1100	
0,1	3		33,1000
Significación		,458	1,000

3.8 Fracción de metal capturada por interacción electrostática.

Este ensayo se llevó a cabo para evaluar la fracción de metal que fue capturado por los nanodendrímeros por atracción electrostática con los grupos carboxílicos del ácido acético. Como puede observarse en la Tabla 3.12, los grupos carboxílicos tuvieron afinidad con los cationes en la secuencia que se indica: $Mg^{+2} > Ca^{+2} > Cd^{+2} > Ni^{+2}$.

Tabla 3. 12 Fracción de metal capturada por interacción electrostática.

Código	Masa de suelo (g)	Medida mg/L	Factor dilución 10	Volumen (L)	mg/kg	Porcentaje
F 0,1M						
Níquel	10	0,07	0,7	0,01	0,7	0,7
Cadmio	10	5,19	51,9	0,01	51,9	51,9
Calcio	10	5,37	53,7	0,01	53,7	53,7
Magnesio	10	8,39	83,93	0,01	83,93	83,93