ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas

Diseño de un sistema adsorbente de lecho mixto para remoción selectiva de contaminantes en una matriz acuosa.

PROYECTO INTEGRADOR

Previo la obtención del Título de:

Ingeniero Químico

Presentado por:

Fanny Andrea Pacheco Serrano

Romina Milena Tapia Marcos

GUAYAQUIL - ECUADOR

Año: 2022

DEDICATORIA

Dedicamos este trabajo a nuestros padres por su apoyo constante y valores inculcados que nos impulsan a ser mejores cada día. A nuestros hermanos, Daniel y Juliana, quienes nos acompañan a soñar en grande. Finalmente, a nuestros amigos, por siempre ofrecernos un buen consejo acompañado de grandes sonrisas y por haber estado presentes en cada momento de esta etapa universitaria.

Romina Tapia Marcos y Fanny Pacheco Serrano

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a nuestros queridos maestros quienes con paciencia y buena disposición nos brindaron sus conocimientos para el desarrollo de este proyecto.

A nuestra alma mater ESPOL que nos ha enseñado la importancia de aportar en el desarrollo de la sociedad con compromiso y responsabilidad.

Y a nuestras familias que nos ayudaron a alcanzar esta meta profesional.

Romina Tapia Marcos y Fanny Pacheco Serrano

DECLARACIÓN EXPRESA

"Los derechos de titularidad y explotación, me(nos) corresponde conforme al reglamento de propiedad intelectual de la institución; Romina Milena Tapia Marcos y Fanny Andrea Pacheco Serrano doy(damos) mi(nuestro) consentimiento para que la ESPOL realice la comunicación pública de la obra por cualquier medio con el fin de promover la consulta, difusión y uso público de la producción intelectual"

Romina Tapia Marcos

Fanny Pacheco Serrano

EVALUADORES

Firmado electrónicamente por:
SUANNY SOPHIA MOSQUERA ROMERO

NADIA MAGALY FLORES MANRIQUE

Firmado digitalmente por NADIA MAGALY FLORES MANRIQUE
Fecha: 2022.10.16 09:02:55 -05'00'

Suanny Mosquera Romero, M.Sc.

PROFESOR DE LA MATERIA

Nadia Flores Manrique, M.Sc.

TUTOR

JOAN RAMON VERA VILLALOBOS

Firmado Electr· nica mente 2022-10-14 08:15-05:00

Joan Vera Villalobos, Ph.D.

COTUTOR

RESUMEN

La contaminación del agua en la provincia de El Oro es causada por metales pesados y pesticidas provenientes de la intensa actividad minera y agrícola. El tratamiento del agua mediante la bioadsorción con materiales ecológicos propone una alternativa sustentable con respecto a los métodos tradicionales. El propósito de esta investigación es diseñar de un sistema de adsorción utilizando fibra de banano (FBA), zeolita (ZT) y cáscara de camarón (CCT). Para analizar el comportamiento del proceso se llevó a cabo experimentos de equilibrio y de columna de lecho fijo. Los datos experimentales se ajustaron a los modelos de Freundlich y Langmuir en su forma lineal y no lineal, el modelo con el mejor ajuste se determinó por medio del error cuadrático medio (RMSE). Se determinó la capacidad máxima de adsorción de cadmio en CCT en 1.64 mg/g, además de un porcentaje de remoción del 99% en el equilibrio. Los adsorbentes de FBA y ZT tuvieron capacidades menores en el equilibrio de hasta 0.97 mg/g y 0.35 mg/g respectivamente. La CCT también alcanzó una capacidad de adsorción de 2.03 mg/g para AM. Además, se realizaron ensayos de columna de lecho fijo, donde se midió el punto de ruptura de cada lecho y la longitud de lecho no utilizado (LUB). Para el sistema en columna de AM en CCT, en el punto de ruptura se alcanzó una capacidad de 0.30 mg/g en 30 minutos. Esta investigación confirma que los adsorbentes propuestos son efectivos para la remoción de azul de metileno y cadmio de forma individual y proporciona parámetros para el diseño de un proceso de remediación de bajo costo.

Palabras clave: adsorcion, bioasobentes, metales pesados, pesticidas.

ABSTRACT

Water pollution in the province of El Oro is mainly caused by heavy metals and pesticides from the intense mining and agricultural activity in the sector. Water treatment through bioadsorption with ecological materials proposes a sustainable alternative to traditional methods. The purpose of this research is to design an adsorption system using banana fiber (FBA), zeolite (ZT) and shrimp shell (CCT). The adsorbate selected to simulate the removal of heavy metals was cadmium and for pesticides it was methylene blue (AM). To analyze the behavior of the process, equilibrium and fixed-bed column experiments were carried out. In the equilibrium tests, the influence of the adsorbent particle size and the variation of the adsorbate concentration were studied. The experimental data were fitted to the Freundlich and Langmuir models in their linear and nonlinear form, the model with the best fit was determined by the mean square error (RMSE). From these models, the maximum adsorption capacity of cadmium in CCT will end at 1.64 mg/g, in addition to an elimination percentage of 99% in equilibrium. The FBA and ZT adsorbents had lower equilibrium capacities of up to 0.97 mg/g and 0.35 mg/g respectively. CCT also achieved an adsorption capacity of 2.03 mg/g for AM according to the Freundlich model. In addition, fixed bed column tests were performed, where the break point of each bed and the length of the unused bed (LUB) were measured. For the AM column system in CCT, a capacity of 0.30 mg/g was reached at break point in 30 minutes. This research confirms that the proposed adsorbents are effective for the removal of methylene blue and cadmium individually and provides parameters for the design of a low-cost remediation process.

Key words: adsorption, bioadsorbents, heavy metals, pesticides.

ÍNDICE

Capítulo 1. Introducción 1

1.1. Descripción del problema 1

1.2. Justificación 2

1.3. Marco teórico 3

1.3.1. Contaminación del agua en Ecuador 3

1.3.2. Impacto de los pesticidas y metales pesados 4

1.3.3. Tecnologías de remoción de contaminantes en agua 5

1.3.4. Bioadsorbentes 12

1.4. Objetivos 15

1.4.1. Objetivo General 15

1.4.2. Objetivos Específicos 15

Capítulo 2. Metodología 15

2.1. Diseño de experimento 15

2.1.1. Modelado del equilibrio de adsorción 16

2.1.2. Adsorción en columna de lecho fijo 17

2.2. Bioadsorbentes 17

2.2.1. Obtención 17

2.2.2. Tratamiento 18

2.2.3. Caracterización de los adsorbentes 21

2.3. Adsorción 22

2.3.1. Adsorción por lotes 22

2.3.2. Adsorción en columna..... 24

Capítulo 3. Resultados y discusión..... 25

3.1. Caracterización de adsorbentes por FTIR 25

3.1.1. Análisis FTIR de Fibra de banano 25

3.1.2. Análisis FTIR de Cáscara de camarón tratada 26

3.1.3. Análisis FTIR de Zeolita 26

3.1.4. Adsorción por lotes de azul de metileno (AM)..... 27

3.1.5. Adsorción por lotes de cadmio..... 30

3.1.6. Estimación de masa de adsorbente 33

3.1.7. Porcentajes de remoción 34

3.2. Pruebas de columna de lecho fijo 36

3.2.1. Adsorción de AM en columna de CCT 37

3.2.2. Adsorción de AM en columna de FBA..... 37

3.2.3. Adsorción de cadmio en columna de CCT, ZT y FBA 38

3.3. Diseño de sistema 42

3.3.1. Sistema de adsorción de azul de metileno..... 42

3.3.2. Sistema de adsorción de cadmio..... 43

3.3.3. Diagrama de flujo del diseño propuesto 44

3.4. Análisis de costo de materia prima 45

3.4.1. Costo de adsorción en sistema por lotes 45

5.1.1. Costo de adsorción en columna. 46

Capítulo 4. Conclusiones y Recomendaciones 47

4.1. Conclusiones 47

4.2. Recomendaciones 49

ABREVIATURAS

ESPOL	Escuela Superior Politécnica del Litoral
ONU	Organización de las Naciones Unidas
OMS	Organización Mundial de la Salud
EPA	U.S. Environmental Protection Agency
RMSE	Raíz de Error Cuadrático medio
CNA	Cámara Nacional de Acuicultura
MCE	Ministerio de Comercio Exterior
ARCA	Agencia de Regulación y control del agua
TULSMA	Texto Unificado de Legislación Secundaria de Medioambiente

SIMBOLOGÍA

m	metro
s	segundo
h	hora
g	gramo
mg	miligramo
L	litro
µL	microlitro
mL	mililitro
pH	potencial de hidrogeno
ppm	partes por millon
°C	grados celsius
rpm	revoluciones por minuto
$	Dólar estadounidense
CCT	cáscara de camarón tratada
FBA	fibra de banano
ZT	zeolita
q	Capacidad de adsorción
C	Concentración

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Formas de isotermas de adsorción 6

Figura 2. Esquema de columna de adsorción. 9

Figura 3. Curva de ruptura para adsorción en un lecho fijo 9

Figura 4. Representación en Dos Dimensiones de la Estructura de Zeolitas 13

Figura 5. Partes de Desecho de la planta de Banano 14

Figura 6. Obtención de pseudotallos de banano 18

Figura 7. Preparación de fibra de banano 19

Figura 8. Obtención de cáscara de camarón 20

Figura 9. Proceso de secado de Zeolita 21

Figura 10. Análisis FTIR fibra de banano 25

Figura 11. Análisis FTIR de cascara de camarón 26

Figura 12. Análisis FTIR de Zeolita 26

Figura 13. Isotermas de adsorción de AM en CCT a 600 µm 27

Figura 14. Isotermas de adsorción de AM en fibra de banano 29

Figura 15. Isotermas de adsorción de cadmio en CCT a 600 µm 30

Figura 16. Isotermas de adsorcion de cadmio en zeolita a 600 µm 31

Figura 17. Isoterma de adsorción de cadmio en fibra de banano 32

Figura 18. Porcentajes de remoción de azul de metileno 34

Figura 19. Porcentajes de remoción de cadmio 35

Figura 20. Curva de ruptura azul de metileno en CCT 37

Figura 21. Curva de ruptura de cadmio en CCT 39

Figura 22. Curva de ruptura de ZT 40

Figura 23. Curva de ruptura FBA 40

Figura 24. *Diagrama de flujo del sistema* 44

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Diseño de experimento de adsorción por lotes 16

Tabla 2. Diseño de experimento de adsorción en columna 17

Tabla 3. Descripción de bioadsorbentes..... 18

Tabla 4. Constantes de isoterma de Freundlich para Experimento n.º 2 28

Tabla 5. Constantes de isoterma de Langmuir para experimento n.º 7 30

Tabla 6. Constantes de isoterma de Freundlich para experimento n.º 9..... 31

Tabla 7. Constantes de isoterma de Langmuir para experimento nº10 32

Tabla 8. Capacidades de adsorción y masa de adsorbente necesaria en el equilibrio para tratar agua contaminada hasta el LMP. 33

Tabla 9. Resultados de experimentos n°. 11 - 13 de adsorción de cadmio en columna 38

Tabla 10. Propuesta de diseño escalado de sistema de adsorción de AM..... 42

Tabla 11. Propuesta de diseño escalado de sistema de adsorción de cadmio 43

Tabla 12. Lista de equipos de DFP el diseño propuesto..... 44

Tabla 13. Costo de adsorbentes para remoción de contaminantes en sistema por lotes 45

Tabla 14. Precio de carbón activado para remoción de contaminantes en sistema por lotes45

Tabla 15. Costo de adsorbentes para remoción de contaminantes en sistema de columna 47

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A. NORMA DE CALIDAD AMBIENTAL Y DE DESCARGA DE EFLUENTES: RECURSO AGUA. LIBRO VI 65

A.1. Límite máximo permisible de cadmio (Ministerio del Ambiente, 2017) 65

A.2. Límite máximo permisible de pesticida organofosforado totales (Ministerio del Ambiente, 2017) 65

ANEXO B. RESULTADOS DE SISTEMA DE ADSORCIÓN POR LOTES 66

B.1. Concentraciones en el equilibrio de adsorción de azul de metileno (AM)..... 66

B.2. Capacidades de adsorción de AM en el equilibrio 66

B.3. Datos de isoterma de Freundlich con ajuste no lineal. Experimento No.1..... 66

B.4. Datos de isoterma de Freundlich con ajuste no lineal. Experimento No. 2..... 66

B.5. Datos de equilibrio con respecto a isoterma de Freundlich. Experimento No. 5 67

B.6. Concentraciones en el equilibrio de adsorción de cadmio 67

B.7. Capacidades de adsorción de cadmio en el equilibrio 67

B.8. Datos de isoterma de Langmuir con ajuste no lineal. Experimento No. 6..... 67

B.9. Datos de isoterma de Freundlich con ajuste no lineal. Experimento No. 7..... 68

B.10. Datos de isoterma de Freundlich con ajuste no lineal. Experimento No. 8..... 68

B.11. Datos de isoterma de Freundlich. Experimento No. 9 68

B.12. Datos de isoterma de Langmuir con ajuste no lineal. Experimento No.10 68

ANEXO C. RESULTADOS DE SISTEMA DE ADSORCIÓN EN COLUMNA 69

C.1. Concentración de Cd. en el efluente con respecto al tiempo. Experimento No. 11. . 69

C.1. Concentración de Cd en el efluente con respecto al tiempo. Experimento No. 12. .. 69

C.1. Concentración de Cd en el efluente con respecto al tiempo. Experimento No. 13. .. 70

C.1. Concentración de AM en el efluente con respecto al tiempo. Experimento No. 15... 70

Capítulo 1. Introducción

Los habitantes de zonas rurales de la provincia de El Oro, en Ecuador, utilizan el agua de pozos y ríos cercanos para consumo y uso doméstico. La intensa actividad agrícola y minera del sector ha contaminado a lo largo de los años estas fuentes de agua con metales pesados y pesticidas. Se ha demostrado que estos pueden ser removidos eficazmente mediante adsorción a partir de adsorbentes ecológicos como fibra de banano, cáscara de camarón y zeolita (Burgos et al., 2022; Kokate et al., 2022; Núñez-Gómez et al., 2019; Tejada-Tovar et al., 2015), sustituyendo tratamientos de agua costosos que demandan grandes infraestructuras.

1.1. Descripción del problema

En Ecuador existe una gran desigualdad en el acceso al agua potable y servicios sanitarios, según datos del Instituto Nacional de Estadística y Censos (INEC), el 45% de la población no cuenta con fuentes de agua cercanas, suficientes y de calidad. En las comunidades rurales, esta cifra puede subir hasta un 63.6% (Instituto Nacional de Estadística y Censos [INEC], 2018).

El agua es un factor clave que determina la salud de la población; su consumo sin un tratamiento previo es un riesgo porque puede provocar exposición a sustancias químicas nocivas y propagación de enfermedades (OMS, 2017). De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud [OMS] (2019), la diarrea por ingesta de agua contaminada es la segunda causa de muerte de niños menores a 5 años (p.10).

En la provincia de El Oro, la contaminación de sus recursos hídricos es uno de los principales problemas para las poblaciones rurales debido a que ellos utilizan el agua de pozos y ríos para su consumo o actividades domésticas (Castillo-Herrera, Barrezueta-Unda, & Arbito-Quituisaca, 2019). La causa de esta problemática se atribuye a la intensa actividad agrícola y minera (Suárez, 2020), la mayor parte del 26% de las exportaciones mundiales de banano de Ecuador se producen en la provincia de El Oro (Ministerio de comercio exterior [MCE], 2017).

El agua de proceso del sector agrícola y minero arrastra pesticidas, detergentes y metales pesados (Defarge, Spiroux de Vendômois, & Séralini, 2018) que se usan para acondicionar los productos. La mayoría de los productores son pequeños o medianos y no destinan recursos para el tratamiento de aguas residuales, por consiguiente, incurren en la descarga de estas directamente hacia los ríos y suelos (Apolo et al., 2021).

Angamarca y Valarezo (2020) encontraron niveles que superan el límite máximo permisibles (LPM) de cadmio, según el libro VI del TULSMA, en la cuenca alta del río Santa Rosa, el cual provee de agua a muchas familias (Cruz, 2021). Por otra parte, en bananeras convencionales se ha detectado la presencia de pesticidas altamente tóxicos en el agua del proceso de lavado de la fruta, la cual por escorrentía contamina las fuentes naturales de agua (Arciniegas & Cruz, 2019).

1.2. Justificación

Los habitantes cercanos a las fincas bananeras en la provincia de El Oro buscan una solución a la contaminación de ríos y pozos, debido a que son su fuente de suministro de agua (Castillo, 2021). Esta problemática incluye la ingesta de metales pesados y pesticidas, los cuales provocan intoxicaciones y deterioro de la salud. (Anchundia et al., 2017; Bakiya y Sudha, 2012; Navarrete-Forero, 2019).

Ingerir agua contaminada de forma prolongada, específicamente con cadmio y pesticidas organofosforados como el glifosato, puede provocar enfermedades renales, aumento de la fragilidad de los huesos y músculos (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2016). Otras afecciones que se pueden presentar son insuficiencia cardiaca y alteración en el funcionamiento del impulso nervioso (Fernández A et al., 2010).

Aunque la mejor solución sería la disminución del uso de agroquímicos, esta opción implica la revisión y establecimiento de nuevos reglamentos, acuerdos y controles en el Ecuador. Esta propuesta requiere de la ejecución de procesos que usualmente tardan mucho tiempo, sin una respuesta favorable (Cazar Baquero, 2022).

La población necesita una alternativa sencilla, económica y eficiente para enfrentar la problemática. Se conoce que están disponibles eficientes técnicas físicas y químicas para la remoción de contaminantes en agua, tales como la precipitación, bioadsorción, ósmosis inversa y filtración por membrana. (Kokate et al., 2022). De estas, la bioadsorción tiene la ventaja de desarrollarse con poca infraestructura y costos operativos bajos. Además, los bioadsorbentes utilizados son abundantes y generalmente, provienen de desechos orgánicos (Mohamed et al., 2022).

Esta investigación ofrece la oportunidad a las bananeras de la zona, de dar un valor agregado a desechos como la fibra del pseudotallo del banano. Esta puede adsorber metales pesados y pesticidas de aguas contaminadas (Kokate et al., 2022). No obstante, se ha identificado que la capacidad de adsorción máxima de metales pesados sobre la fibra es de 52 mg/g, por lo tanto, para mejorar el proceso se propone la adaptación de otros adsorbentes (Mohamed et al., 2022).

Para este fin, se pueden usar materiales como la cáscara de camarón, debido a su eficacia en la remoción metales (Vidal & Moraes, 2019). Cabe recalcar que, en Ecuador, las exportaciones de camarón aumentan cada año, provocando que la cáscara sea un residuo excesivo y contaminante (Cámara nacional de acuicultura [CNA], 2022). Otro material adecuado es la zeolita; las propiedades de adsorción se atribuyen a sus canales y cavidades con estructura micro porosa (Carbonel, 2018), además de ser fácilmente regenerada (Loya Ramírez, 2022; U.S. Environmental Protection Agency [EPA], 1999)

En conclusión, una mejora de la calidad del agua para los habitantes de la provincia de El Oro es posible con la elaboración de un sistema de adsorción de lecho mixto compuesto por fibra de banano, cáscara de camarón y zeolita.

1.3. Marco teórico

1.3.1. Contaminación del agua en Ecuador

En el informe sobre Agua, saneamiento e higiene: Medición de los ODS en Ecuador, se verifica que solo el 36,4% de la población rural cuenta simultáneamente con agua segura,

saneamiento básico e insumos para la higiene (Instituto Nacional de Estadística y Censos [INEC], 2018). Alrededor del 61% de las familias que viven en zonas rurales quienes hacen uso del agua de pozos y ríos cercanos a sus viviendas (Castillo, 2021).

El uso del agua sin un tratamiento previo puede provocar intoxicaciones por sustancias químicas y transmisión de enfermedades (OMS, 2017). A partir de síntomas recurrentes en pacientes que han consumido agua contaminada, la Agencia de Regulación y Control del agua [ARCA] (2016) estableció que “Enfermedades como shigelosis, hepatitis A, fiebre tifoidea y paratifoidea, salmonelosis y síndrome diarreico agudo son de origen hídrico con morbilidad cuantificada creciente”.

La provincia de El Oro es una las regiones de Ecuador más afectadas por la contaminación. La presencia de metales pesados, pesticidas, coliformes fecales y E. Coli, deterioran la calidad de los recursos hídricos (Castillo-Herrera et al., 2019).

1.3.2. Impacto de los pesticidas y metales pesados

En Ecuador y otros países de Latinoamérica se utiliza un modelo de explotación del suelo para la agricultura basado en el uso intensivo de agroquímicos (Benitez y Contreras, 2013). Los pesticidas más usados son los formulados con principios activos como Glifosato que pertenece a los herbicidas organofosforados y el Tebuconazol (Albarracín et al., 2010).

Estas sustancias se utilizan para el control de plagas, malezas y otros organismos no deseados en los cultivos. Sin embargo, pueden alterar la estabilidad de los ecosistemas acuáticos y terrestres debido a su alta toxicidad, movilidad y permanencia, que pueden provocar pérdida de la fertilidad del suelo y biodiversidad (Baćmaga et al., 2019).

Para el ser humano, algunos efectos son el deterioro genético, desórdenes del comportamiento (Meneses C., 2022). También, provoca cáncer, daño del sistema nervioso, digestivo, hepático, reproductivo, entre otros (Castillo et al., 2020).

Un estudio realizado en la ciudad de Machala, conducido por Arciniegas y Cruz (2019) identificó la presencia de pesticidas altamente tóxicos en el agua de lavado del banano de una finca convencional. Este resultado demuestra la contaminación existente y poco documentada de agroquímicos en el sector.

En cuanto a la disposición de metales pesados en la fuentes naturales, el gobierno del Ecuador denuncia a la minería ilegal como el principal causante de contaminación. Sin embargo, la mayoría de las 92 concesiones mineras legales en El Oro no cumplen con las regulaciones ambientales. No obstante, las autoridades siguen permitiendo las actividades mineras en el sector (Cazar Baquero, 2022; Vilela-Pincay et al., 2020).

En el año 2015, se reportó la concentración más alta de cadmio y plomo del país en el Estero Huayla en el Oro, siendo 10 veces superior al límite máximo permisible (LMP) para aguas de consumo humano y uso doméstico, decretado por el libro IV del TULSMA (Gabino, 2020). Posteriormente, en el año 2017 y 2018, la empresa pública de agua potable (EMAPA) analizó y demostró que los niveles de cadmio en la cuenca alta del río Santa Rosa superaban el LMP (Diego Angamarca & Leiver Valarezo, 2020).

El cadmio forma parte de los 10 productos químicos de mayor preocupación para la salud pública (WHO, 2020). Los efectos por este metal incluyen acumulación en riñones, daño al sistema respiratorio y óseo (WHO, 2019), distrofia muscular, enfermedades vasculares y neuronales (Navarrete-Forero, 2019).

Los metales pesados no se degradan, se disuelven formando complejos solubles que son transportados por medio de la cadena trófica, llegando al agua y a los alimentos (Londoño et al., 2016). Además, son fácilmente trasportados y acumulables (WHO, 2019).

1.3.3. Tecnologías de remoción de contaminantes en agua

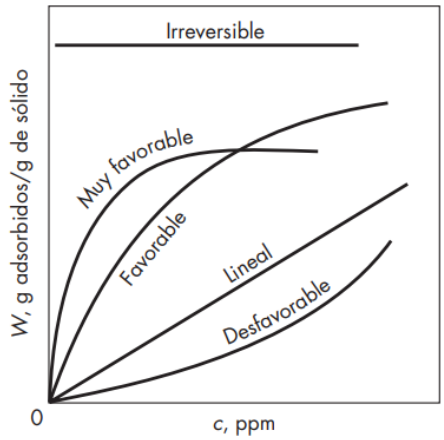
Existen diversas técnicas, basadas en procesos físicos o químicos, para remover moléculas de contaminantes del agua. Las más usadas son la ósmosis inversa, el intercambio iónico, la

electrólisis y la adsorción (Kokate et al., 2022). Este último método tiene la ventaja de desarrollarse con bajos costos, poca infraestructura, y tecnología. Además, permite la utilización de biomasa como medio adsorbente (Mohamed et al., 2022).

1.3.3.1. Adsorción

La adsorción es un proceso donde moléculas específicas de un compuesto de interés disuelto en un fluido (adsorbato) son atraídas hacia la superficie de un sólido (adsorbente) para remover o recuperar este compuesto (Wankat, 2012).

Figura 1. *Formas de isotermas de ads*



(McCabe et al., 2007)

El equilibrio del sistema se alcanza cuando ha finalizado la distribución del adsorbato entre el fluido que lo contiene y el adsorbente (McCabe et al., 2007). A temperatura constante y a diferentes concentraciones iniciales del adsorbato se registran datos de equilibrio que forman isotermas de adsorción, tal como se observa en la Figura 1.

Estas describen la relación de equilibrio entre la concentración de adsorbato en la fase líquida (Ce) y la cantidad de adsorbato retenido por unidad de masa de adsorbente (qe) (Brandani, 2021).

$$qe = \frac{Co - Ce}{m/V} \quad (1)$$

Donde:

- qe = capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)
- C_o= concentración inicial (ppm)

- C_e= Concentración en el equilibrio (ppm)
- m = masa de adsorbente (g)
- V = Volumen de solución.

Para representar diferentes tipos de isotermas de adsorción, existen varios modelos propuestos en la literatura.

La Isoterma de Freundlich es empírica y no lineal y esta descrita mediante la ecuación 2.

$$q_e = k_F {C_e}^{1/n} \quad (2)$$

Donde k_F y n son constantes que dependen de la temperatura para un determinado adsorbente y adsorbato. La constante n se encuentra en un rango del 1 al 5, para 1 la ecuación se vuelve lineal (Seader et al., 2016). Los valores de pendiente k se usan para medir la heterogeneidad de la superficie, mientras más cercano a cero, más heterogéneo es el sistema (Foo & Hameed, 2010). Es decir, las moléculas de contaminante forman una multicapa en la superficie del sólido. Los datos experimentales se pueden ajustar a la curva a partir de un ajuste no lineal o convirtiendo la ecuación a una forma lineal mediante logaritmos (Seader et al., 2016).

Esta isoterma también permite describir una adsorción física y química y, tanto homogénea como heterogénea, sin embargo, falla al predecir el fenómeno de adsorción a altas concentraciones (Aktar, 2021).

El modelo de Langmuir describe isotermas de tipo I, esta corresponde a adsorción unimolecular caracterizada por un límite máximo en la capacidad de adsorción (Seader et al., 2016). Algunas asunciones en las que se basa el modelo son: la adsorción se lleva a cabo por quimisorción, sin embargo, en la actualidad es usada ampliamente para describir fisisorción, la superficie de poros es homogénea con poca interacción entre las moléculas de adsorbente. Está limitada para capas mono-moleculares, y finalmente la entalpia de adsorción es la misma para todas las moléculas (Aktar, 2021).

$$q_e = \frac{q_{\max\ _L}(K_L C_e)}{1 + (K_L C_e)} \quad (3)$$

Donde:

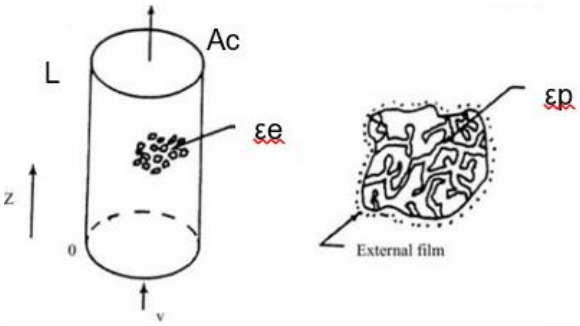
- k_L = constante de equilibrio de adsorción
- $q_{\max\ _L}$ = capacidad máxima de adsorción

Las constantes se pueden obtener a través de una curva no lineal o empleando la forma linealizada con método numérico o gráfico.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max\ _L} K_L P} + \frac{1}{q_{\max\ _L}} \quad (4)$$

Algunos factores que afectan la adsorción son el área de superficie y porosidad del adsorbente, las propiedades fisicoquímicas del adsorbato, y el pH (Vidal & Moraes, 2019). La operación está limitada por la transferencia de masa y como resultado el equilibrio no se alcanza instantáneamente (McCabe et al., 2007).

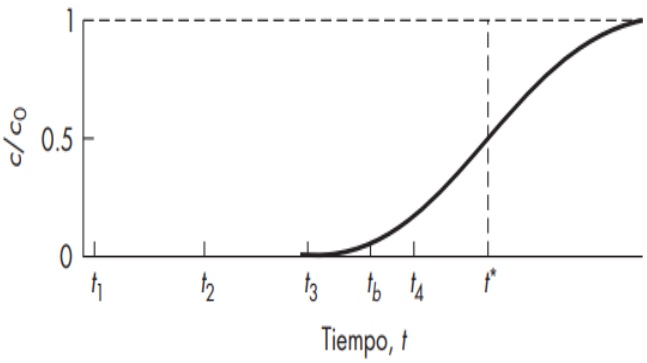
Figura 2. Esquema de columna de adsorción.



Nota: Los parámetros observados corresponden a εe: porosidad externa, εp: porosidad interna, Ac: área de sección transversal y L = longitud de la sección empacada (Wankat, 2012).

Para describir la adsorción de un flujo continuo de fluido sobre un adsorbente se utiliza el sistema de lecho fijo, donde las partículas de adsorbente se empaquetan en una columna cilíndrica de diámetro y longitud determinada (Wankat, 2012). Un esquema de este sistema se muestra en la Figura 2.

Figura 3. *Curva de ruptura para adsorción en un lecho fijo*



Nota: (McCabe et al., 2007)

El comportamiento de este tipo de sistemas se representa mediante curvas de ruptura, en las cuales se muestra el cociente entre la concentración final e inicial con respecto al tiempo (Seader

et al., 2016), tal como se observa en la Figura 3. La forma sigmoidea de la curva indica una adsorción favorable (Bermejo, 2016).

Para calcular la capacidad del lecho en el punto de saturación y punto de ruptura, se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$q_F = \frac{Q_F c_o t_s}{W} \quad (5)$$

$$t_s = \int_0^{t_e} \left(1 - \frac{c_t}{c_o}\right) dt \quad (6)$$

$$q_b = \frac{Q_F c_o \, t_b}{W} \quad (7)$$

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{c_t}{c_o}\right) dt \quad (8)$$

Donde:

- q_F = capacidad de adsorción en el punto de saturación (mg/g)
- q_b = capacidad de adsorción en el punto de ruptura (mg/g)
- Q_F = Caudal del fluido de alimentación (cm^3/s)
- W = Masa del lecho de adsorbente (g)
- C_o= concentración del fluido de alimentación (ppm)
- C_t= Concentración del efluente en un instante de tiempo (ppm)
- t_e= tiempo de saturación observado gráficamente (h)
- $t_u \approx t_b$ = tiempo de ruptura (h)
- t_s= tiempo estequiométrico (h) (momento en el que una curva simétrica de ruptura se divide en dos áreas iguales)

El escalamiento de las columnas es posible porque el perfil de concentración en la zona de transferencia de masa observado en las curvas de ruptura adquiere una forma característica de manera que al aumentar la longitud total del lecho se espera que el tiempo de ruptura aumente,

pero el perfil se mantenga constante (McCabe et al., 2007). Esto ocasiona que la longitud de lecho no utilizado (LUB), es decir la zona de transferencia de masa a partir del punto de ruptura que no se ha saturado (Tien, 2019), también sea igual (McCabe et al., 2007).

El cálculo de LUB se realiza mediante:

$$\frac{LES}{L} = \frac{\frac{Q_F c_F}{A\rho_B q_F} t_u}{\frac{Q_F c_F}{A\rho_B q_F} t_s} \approx \frac{t_b}{t_s} \tag{9}$$

$$L = LES + LUB \tag{10}$$

Donde:

- ρ_B= densidad del adsorbente
- LES= Longitud de lecho utilizado
- LUB= Longitud de lecho no utilizado
- L= Longitud total de lecho
- A = Área transversal del lecho

Se puede estimar la longitud de la columna requerida para un tiempo de ruptura determinado o deseado, mediante las siguientes ecuaciones:

$$LES = \frac{Q_F c_F t_b}{q_F\ A\rho_B} \tag{11}$$

$$\frac{LES_2}{LES_1} \approx \frac{t_{b_2}}{t_{b_1}} \tag{12}$$

Donde:

- LES_1 = Longitud de lecho utilizado conocido
- LES_2 = Longitud de lecho utilizado escalado
- t_{b1} = Tiempo de ruptura conocido
- t_{b2} = Tiempo de ruptura escalado

Los parámetros de diseño incluyen el espesor, longitud del lecho y velocidad del fluido de alimentación, estos se ajustan a fin de que el tiempo de operación sea óptimo (Metcalf & Eddy, 1995). Aumentar la longitud ofrece mayores tiempos de operación, no obstante, la caída de presión y el costo se incrementa. Al contrario, disminuir demasiado la longitud implica un tratamiento inadecuado del contaminante y más energía de regeneración del lecho (McCabe et al., 2007). Se debe considerar, que la velocidad de adsorción en líquidos es menor que para gases, en dicho caso conviene una mayor altura (McCabe et al., 2007).

1.3.4. Bioadsorbentes

En la actualidad, se busca utilizar materiales adsorbentes naturales (bioadsorbentes) para remover contaminantes del agua debido a su bajo costo, no toxicidad y poca variabilidad de la composición frente a los agentes atmosféricos (Lee, y otros, 2019). Entre las especies estudiadas se encuentran el caucho, la biomasa fúngica, cáscaras de nuez, fibras vegetales, entre otros (Pintor, Vilar, Botelho, & Boaventura., 2016).

1.3.4.1. *Cáscara de camarón*

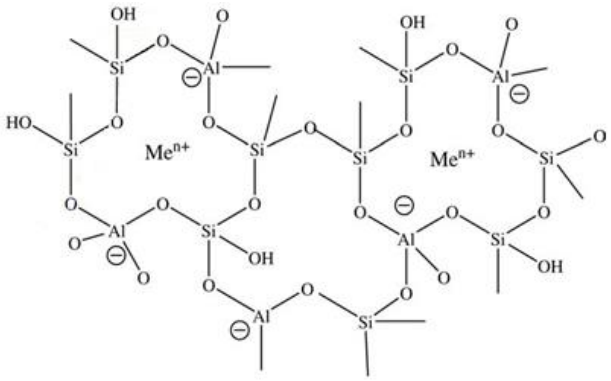
En Ecuador, las exportaciones de camarón aumentan cada año, provocando que la cáscara se convierta en un residuo excesivo y contaminante (Cámara nacional de acuicultura, 2022). La cáscara de camarón posee una superficie dura y resistente que sirve como barrera protectora para el camarón, contiene quitina polimérica, carbonato de calcio y proteínas.

Tiene la capacidad de remover metales pesados disueltos en agua debido a características adsorbentes (Núñez-Gómez et al., 2019) atribuidas por la quitina que contiene grupos amino e hidroxilo, además de una estructura polimérica flexible que permite la formación de complejos con iones metálicos (Mcafee et al., 2001). Otros grupos que contribuyen a la unión de metales son los carbonatos, aminas, amidas y carboxilos (Boddu et al., 2022). Estudios han demostrado que la adsorción se ve favorecida en condiciones ácidas (Núñez-Gómez et al., 2016).

1.3.4.2. *Zeolita*

En Ecuador la zeolita se encuentra principalmente en la Formación Cayo, una unidad amplia que se extiende en las cuencas de Progreso, Santa Elena y Manabí (Morante, 2004). Es un adsorbente natural, abundante, económico y no biodegradable, ideal para remover hidrocarburos y compuestos organoclorados en matrices acuosas (Fuoco, 2012) (Arellano-Garcia, 2020).

Figura 4. *Representación en Dos Dimensiones de la Estructura de Zeolitas*



Nota: (Moshoeshoe, Nadiye, & Obuseng, 2017)

Las zeolitas son aluminosilicatos cuya estructura es cristalina y microporosa, con cavidades de 3 a 13 nm (Curi, Granda, & Lima, 2006). Contienen SiO_4 y AlO_4 enlazados mediante átomos de oxígeno, formando una estructura tridimensional ordenada como se observa en la Figura 4.

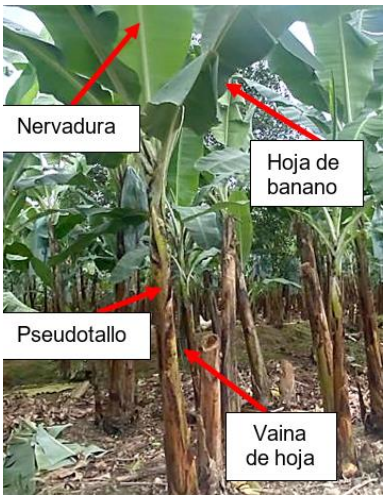
Esta estructura es similar a un tamiz molecular que, mediante la adsorción, retiene y libera moléculas dependiendo del tamaño y forma (Morante, 2004).

La superficie está cargada negativamente, para el equilibrio de cargas la zeolita es capaz de atraer iones positivos como los metales (Loya Ramírez, 2022). Estos cationes se mantienen ligeramente unidos por lo que se facilita el intercambio iónico con cualquier otra solución en contacto (Fuoco, 2012). Algunos estudios han concluido que las variables más influyentes del proceso de adsorción en zeolitas son la temperatura y el tiempo de síntesis (Curi et al., 2006).

1.3.4.3. Fibra de banano

En la provincia de El Oro se encuentra el 41% de los productores de banano a nivel nacional (Ministerio de comercio exterior [MCE], 2017), y se exportan alrededor de 6 millones de cajas mensualmente (Autoridad Portuaria de Puerto Bolivar [APPB], 2020). En consecuencia, por cada tonelada de banano cosechado se generan 4 toneladas de desecho (Pedraza, 2019) conformado por hojas, pseudotallo, fruta en descomposición, cáscara (Abdullah, Sulaiman, Miskam, & Taib, 2014), y otras partes que se pueden observar en la Figura 5.

Figura 5. *Partes de Desecho de la planta de Banano*



El pseudotallo del banano brota verticalmente, tiene apariencia de tronco y está formado de un núcleo firmemente envuelto en 25 o más vainas de hojas (Asmanto & Achmad, 2018). La fibra de este pseudotallo es dura, elástica, resistente al agua, y absorbe o libera humedad fácilmente (Asmanto y Achmad, 2018). Posee 49% de celulosa y en menor cantidad tiene grasas, ceras, pectina, hemicelulosa, lignina, cenizas y extractos acuosos (Pappu, et al., 2015).

La biomasa lignocelulósica de la fibra posee grupos funcionales afines a iones metálicos que se coordinan químicamente (Subagyo, 2018). La mejora de la adsorción puede lograrse mediante el tratamiento mecánico en descortezadoras que rompen la pared celular y proporcionan celulosa más accesible (Kokate et al., 2022). Asimismo, los tratamientos químicos

a base de ácido y álcali sobre la fibra vuelven más amorfa su superficie cristalina, escamosa y multicelular, promoviendo la adsorción de contaminantes (Asmanto & Achmad, 2018).

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

Desarrollar un sistema adsorbente de lecho mixto elaborado con cáscara de camarón tratada (CCT), fibra de banano (FB) y zeolita (ZT) para la adsorción específica de contaminantes en una matriz acuosa.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Determinar las propiedades de cada componente del lecho mixto mediante métodos de caracterización.
- Elaborar un diseño experimental de adsorción por lotes y de columna con flujo continuo para el modelado y descripción del proceso.
- Evaluar la efectividad del filtro en base a la normativa ambiental y un análisis de costos.

Capítulo 2. Metodología

2.1. Diseño de experimento

El propósito del presente proyecto durante el periodo de tiempo comprendido entre mayo y agosto del 2022 fue evaluar la efectividad de la adsorción de metales pesados y agroquímicos en tres distintos adsorbentes: Fibra de banano (FBA), cáscara de camarón tratada (CCT) y zeolita (ZT). A partir de la revisión bibliográfica se seleccionó la mejor forma de obtención y tratamiento de estos materiales.

Posteriormente, estos materiales se caracterizaron por FTIR para determinar los grupos funcionales presentes y los posibles sitios de adsorción. Para la evaluación y análisis del proceso de adsorción se realizaron experimentos de equilibrio y en columna de lecho fijo. Se escogió el cadmio como metal pesado a analizar debido a que, en los últimos años, el agua del río Santa

Rosa en la provincia de El Oro ha excedido el límite máximo permisible de Cadmio (Diego Angamarca & Leiver Valarezo, 2020), mayor a 0.01 mg/L, determinado en la Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua, en el Libro VI del TULSMA. (Ver anexo A.1)

Así mismo, según varias investigaciones, la concentración de pesticidas en las fuentes de agua dulce es elevada (Arciniegas & Cruz, 2019) y supera el LMP (Ver anexo A.2). Sin embargo, simular la adsorción de pesticidas comerciales involucra costos elevados de experimentación y posterior detección en agua. Por ello, se utilizó azul de metileno (AM) como molécula sonda, que permite modelar una estructura orgánica similar a los plaguicidas y fertilizantes (Ramos & Blanco, 2017) y es detectable con los recursos disponibles durante la ejecución del proyecto.

2.1.1. Modelado del equilibrio de adsorción

Con el objetivo de modelar el equilibrio de adsorción de pesticidas y metales pesados presentes en una matriz acuosa, se realizaron experimentos de adsorción por lotes.

Las variables de entrada se detallan en la Tabla 1. Las variables de salida fueron las concentraciones de los contaminantes a las 24 horas de ejecución del experimento. Con estos datos se elaboraron isotermas de adsorción, se estimaron las capacidades de adsorción de cada material y los porcentajes de remoción.

***Tabla 1**. Diseño de experimento de adsorción por lotes*

Experimento No.	Adsorbato									Adsorbente		
	Tipo	Volumen (mL)	Temp (°C)	pH	Concentración (ppm)					Tipo	Tamaño (µm)	Peso (g)
1	($C_{16}H_{18}ClN_3S$) Azul de metileno	50	26	6	10	20	30	40	50	CCT	300	1
2										CCT	600	
3										ZT	300	
4										ZT	600	
5										FBA	ovillos	
6	(Cd) Cadmio	30	26	5	2	4	6	8	10	CCT	300	0.5
7										CCT	600	
8										ZT	300	
9										ZT	600	
10										FBA	ovillos	

2.1.2. Adsorción en columna de lecho fijo

Se realizaron experimentos de adsorción con flujo continuo en columnas con lechos de cada adsorbente. Las variables de entrada de los ensayos se pueden observar en la Tabla 2. Las variables de salida fueron las concentraciones de los contaminantes en el efluente en intervalos de tiempo determinados. A partir de estos datos se realizaron curvas de ruptura de cada sistema para identificar el punto de ruptura. Este representa el momento en que se alcanza la concentración máxima permitida del efluente (McCabe et al., 2007). En este caso se fijó la concentración máxima cuando el efluente alcanza la concentración del LMP para cada contaminante. El punto de ruptura también es un indicador del término de la operación para proceder a la regeneración del filtro antes de su total saturación (Metcalf & Eddy, 1995).

Tabla 2. *Diseño de experimento de adsorción en columna*

No. Experimento	Adsorbato				Adsorbente			
	Tipo	C (ppm)	pH	T (°C)	Tipo	Tamaño (µm)	Masa (g)	Longitud (cm)
11					CCT	600	1.55	5
12	$Cd(NO_3)_2$	100	5	26	ZT	600	5.55	5
13					FBA	ovillos	1.17	5
14	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	5	6	26	CCT	600	2.45	8
15					FBA	ovillo	1.85	8

2.2. Bioadsorbentes

2.2.1. Obtención

La selección de los bioadsorbentes se basó en cuatro criterios: la capacidad de adsorción de metales pesados y pesticidas reportada en la literatura, la disponibilidad, el factor económico, y la posibilidad de ofrecer valor agregado a dicho material. En la Tabla 3, se describen los diferentes materiales seleccionados, la especie animal o vegetal a la que pertenecen, ubicación de la recolección y origen.

Tabla 3. *Descripción de bioadsorbentes*

Bioadsorbente	Especie	Ubicación	Origen
Fibra de banano	Musa AAA	El Retiro, Machala	Pseudotallo residual de la cosecha
Cáscara de camarón	Litopenaeus Vannamei	Guayaquil, Ecuador	Residuos del pelado de camarón
Zeolita	Modernita y Clinoptilolita (Alumino silicato hidratado de sodio, potasio y calcio) (Morante)	Formación cayo, cuencas de Progreso, Santa Elena y sur de Manabí	Mineral extraído

2.2.2. Tratamiento

2.2.2.1. Fibra de banano

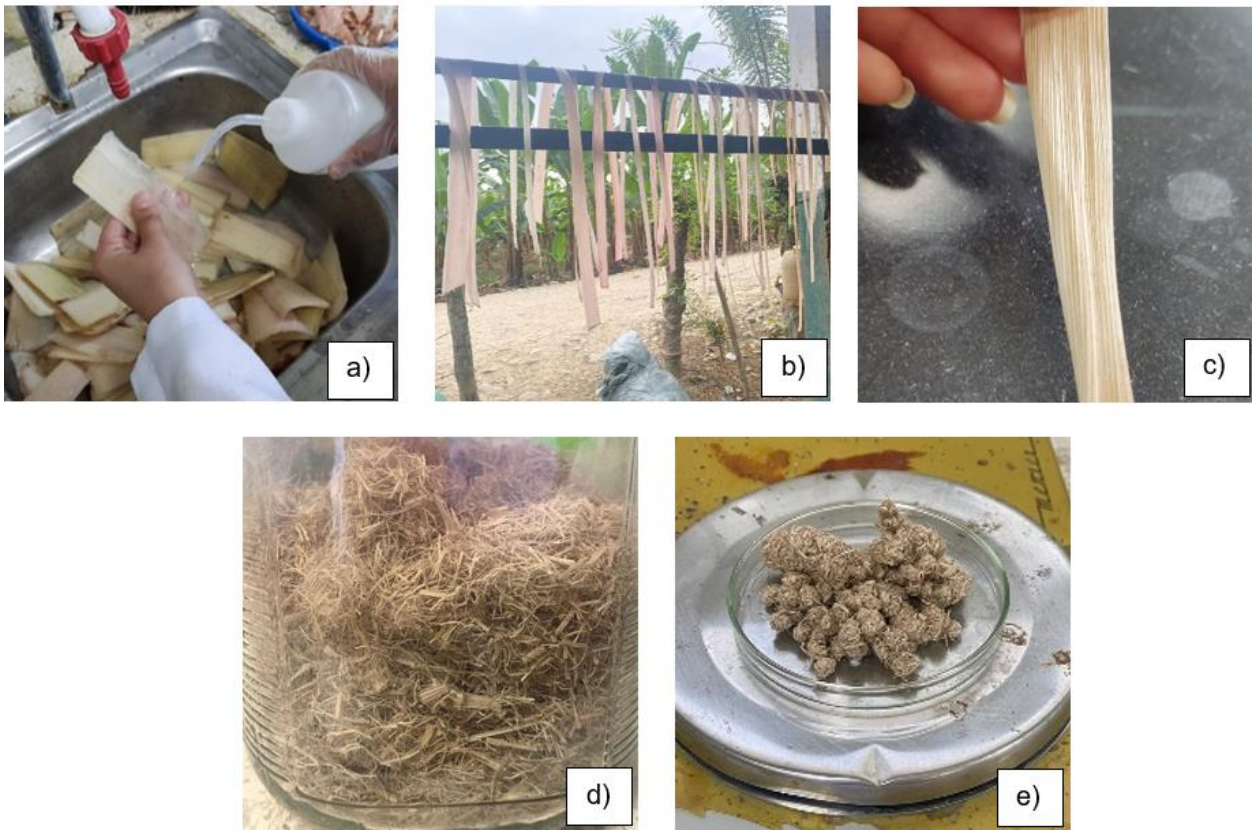
La fibra de banano se extrajo manualmente del pseudotallo de esta planta. Se desechó la primera capa vegetal y se recolectaron las capas de la parte media e interna del pseudotallo. De estas se seleccionaron aquellas que estuvieron en mejores condiciones, es decir, que no presentaron daños visibles como cortes o descomposición. Este proceso de recolección y selección se observa en las figuras 6.a) y 6.b).

Figura *6*. *Obtención de pseudotallos de banano*

Nota: a) corte y recolección y b) selección de capas en mejor estado del pseudotallo

Se realizó la extracción de la fibra haciendo un corte longitudinal a cada capa, y con ayuda de un cuchillo se separó la parte que contiene las fibras más rígidas (Asmanto & Achmad, 2018). Este material se lavó con agua varias veces, ver figura 7.a), y se raspó para remover residuos. Se dejó secar al sol de dos a tres días como se ve en la figura 7.b) y luego se secó en la estufa a 70 °C por 6 horas para retirar el resto de humedad. La fibra seca tenía un color beige y se quebraba fácilmente como se ve en la figura 7.c). Para finalizar, se molieron las fibras secas en una licuadora hasta obtener hilos finos como los de la figura 7.d) con los cuales se realizaron los pequeños ovillos de la figura 7.e).

Figura 7. *Preparación de fibra de banano*



Nota: a) Lavado de capas rígidas de pseudotallo, b) Secado de fibras, c) Fibras secas, d) Molienda de fibras, e) Ovillos de fibras

2.2.2.2. Cáscara de camarón (CCT)

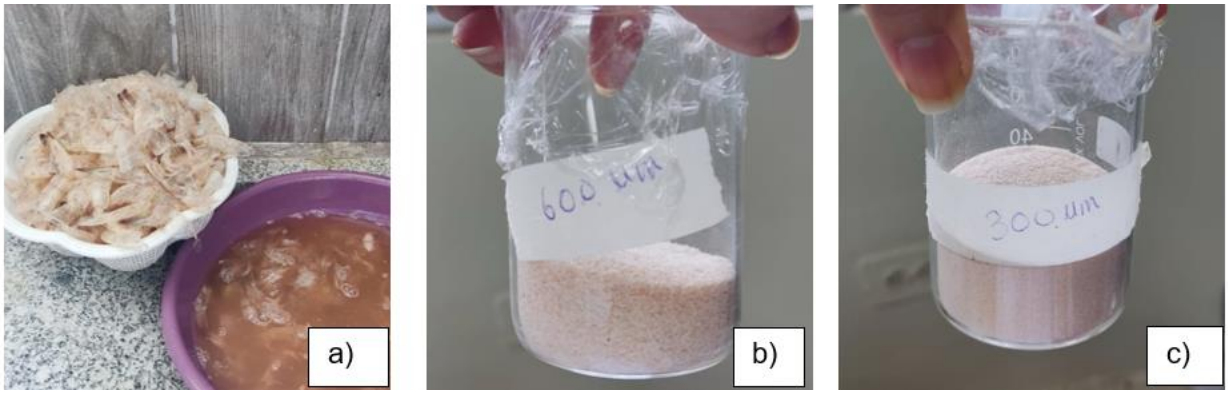
El caparazón del camarón (sin cabeza) se lavó con agua a temperatura ambiente varias veces, como se observa en la figura 8.a), hasta obtener agua limpia. Luego se lavó con agua caliente

para eliminar microorganismos que pueden degradar fácilmente la cáscara. A continuación, el material se secó en la estufa a 70 °C por 12 horas aproximadamente.

Para eliminar el pigmento biológico y las proteínas se añadió cáscara de camarón seca en una relación 1:10 a una mezcla de solución de NaOH al 5% p/p y H_2O_2 al 1% p/p por 72 horas con agitación constante a temperatura ambiente (Boddu, Abburi, Talbott, & Smith, 2003). El NaOH utilizado era la marca Acros Organics y estaba en estado extra puro en forma de micro perlas, mientras que el H_2O_2 era de marca Laboratorio Cevallos.

El producto obtenido fue CCT, el cual se filtró y lavó con agua hasta alcanzar un pH neutro, posteriormente se secó en la estufa a 70 °C por 24 horas. Finalmente, para reducir el tamaño de partícula, se molió manualmente con ayuda de un mortero y se tamizó en un tamiz No. 30 y No. 50 para obtener dos diámetros de partícula, a 600 µm e iguales o menores a 300 µm. El material obtenido se observa en la figura 8.b) y 8.c).

Figura 8. *Obtención de cáscara de camarón*



Nota: a) Lavado de la cáscara de camarón, b) Cáscara de camarón tratada (CCT) a 600 µm, c) CCT a 300 µm

2.2.2.3. Zeolita

La zeolita se lavó repetidas veces con agua como se observa en la figura 9.a) y 9.b) hasta obtener agua limpia. Luego se calentó en un horno a 350 °C durante toda la noche para retirar el agua y deshidratar los canales de adsorción (Morante, 2004). El producto se molió con la ayuda de un mortero y se tamizó en un tamiz No. 30 y No. 50 para obtener dos diámetros de

partícula: 600 µm e iguales o menores a 300 µm. La figura 9.c) y 9.d) muestran el material obtenido.

Figura 9*. Proceso de secado de Zeolita*

Nota: a) Lavado de la zeolita, b) Zeolita limpia, c) Zeolita a 600 µm, d) Zeolita a un tamaño de partícula igual y menor a 300 µm.

2.2.3. Caracterización de los adsorbentes

La caracterización de los bioadsorbentes se realizó en un espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformadas de Fourier (FTIR) mediante la técnica de reflectancia total atenuada horizontal (HATR). Con esta técnica se identificaron los grupos funcionales presentes en la estructura de los materiales. Se ingresó en el equipo 1 g de cada adsorbente en estado sólido y seco, con un tamaño de partícula de 300 µm.

2.3. Adsorción

2.3.1. Adsorción por lotes

Preparación de los adsorbatos: Las soluciones acuosas de cadmio se llevó a cabo a partir de una solución estándar de 1000 ppm. Las soluciones acuosas de AM se prepararon a partir del compuesto en estado sólido.

Los ensayos se llevaron a cabo en matraces cónicos de 100 mL, en cada uno se agregó una cantidad de adsorbente y un volumen de solución a concentración conocida de adsorbato que se detallaron en la tabla 2.2 junto a otras condiciones de operación importantes. Se agitó cada matraz en una plancha de agitación a 400 rpm durante 24 horas, tiempo en el que se alcanzó el equilibrio de adsorción.

Después de completar cada ensayo, la fase sólida se separó mediante centrifugación. Se tomó una alícuota de la fase líquida y se evaluó la concentración residual de AM en un espectrofotómetro UV-visible de la marca Thermo Scientific en cubeta de cuarzo a 670nm. Para medir la concentración de cadmio se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica de llama de la marca antes mencionada. Cabe recalcar, que este último equipo mostró saturación del detector a concentraciones altas.

Todos los experimentos se realizaron por duplicado y se tomaron los valores promedios como resultados. Las concentraciones de AM y cadmio antes y después de los experimentos se denominaron C_o y C_e respectivamente.

Estos datos se ajustaron a los modelos de isotermas de adsorción propuestos por Freundlich y Langmuir. Se seleccionaron aquellas isotermas que representaban la menor raíz del error cuadrático medio (RMSE) entre los datos experimentales y teóricos.

El RMSE representa una medida del nivel de dispersión de los datos experimentales con respecto a una línea de regresión (Chai & Draxler, 2014), es decir mide la exactitud de un modelo. El resultado de RMSE implica un ajuste perfecto cuando es igual a 0, en cambio mientras sea mayor y positivo indica peor rendimiento (Chicco et al., 2021). La interpretación del valor depende

del rango y métrica de las variables analizadas, además del sistema que se describe, en otras palabras, no indica por sí solo si el ajuste es adecuado o inadecuado (Chicco et al., 2021). Por lo tanto, para la elección de la mejor isoterma, no se puede decidir según el valor absoluto del RMSE, sino que será específico para cada sistema de adsorbato y adsorbente.

El RMSE se calcula según la siguiente ecuación:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(y_i - y_i'\right)^2} \quad (13)$$

Donde:

- n = número total puntos de datos
- y_i= valor de salida actual de experimentación
- y_i'= valor de salida de predicción del modelo

El cálculo del porcentaje de remoción indica la reducción porcentual de la concentración de un contaminante con respecto a la concentración inicial del mismo durante un experimento de adsorción. El porcentaje de remoción varía en un mismo sistema adsorbato-adsorbente dependiendo de las condiciones de operación, como la concentración inicial del adsorbato, la cantidad de adsorbente utilizada, el volumen de fluido, entre otros (Metcalf & Eddy, 1995).

Se calcula a partir de:

$$\%R = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} * 100 \quad (14)$$

Donde:

- $\%R$= Porcentaje de remoción
- C_o = Concentración inicial del adsorbato en el fluido
- C_e = Concentración del adsorbato en el equilibrio

2.3.2. Adsorción en columna

Preparación de adsorbatos: Se hizo reaccionar 1 g de cadmio metálico en forma de pellet de la marca Merck con 5 mL de ácido nítrico al 69.5% de la marca Fisher Chemical. El producto de la reacción fue nitrato de cadmio, que se disolvió con agua destilada hasta una concentración de 10000 ppm. Esta fue la disolución madre para preparar la solución de nitrato de cadmio a 100 ppm, la cual fue la alimentación de las columnas. La solución acuosa de AM a 5 ppm se preparó a partir del compuesto en estado sólido.

Para cada experimento se empleó columnas de cromatografía con un diámetro interno de 1.1 cm y una longitud de 30 cm. En cada una se agregaron diferentes adsorbentes con determinada longitud y masa, descritos en la Tabla 2. junto a otras condiciones de operación. Para la retención de los sólidos se usó lana de vidrio en la parte inferior y superior del lecho.

Una vez empaquetada cada columna, mediante un embudo de decantación, se alimentaron a 8 mL/min las soluciones de contaminantes. Se tomaron alícuotas de los efluentes en intervalos cortos de tiempo, aproximadamente cada 5 minutos, hasta que la concentración del adsorbato fue similar a la concentración inicial en la alimentación. Las muestras que contenían residuos de cadmio se midieron en un equipo de ICP optical emission spectrometer de la marca Perkin Elmer, mientras que las muestras con AM residual se analizaron en un espectrofotómetro UV-visible de la marca Thermo Scientific. Todos los ensayos se realizaron por duplicado y se tomaron los valores promedios como resultados.

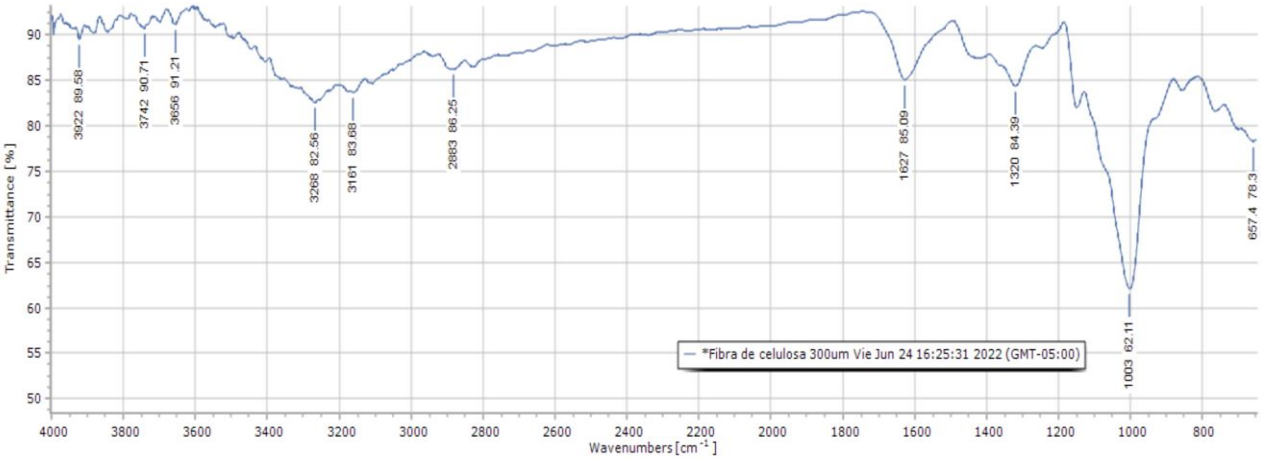
Cabe señalar que se aumentaron las concentraciones iniciales de los contaminantes a un valor mucho mayor al evidenciado en fuentes naturales para acortar el tiempo del ensayo de ruptura (McCabe et al., 2007).

Capítulo 3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de adsorbentes por FTIR

3.1.1. Análisis FTIR de Fibra de banano

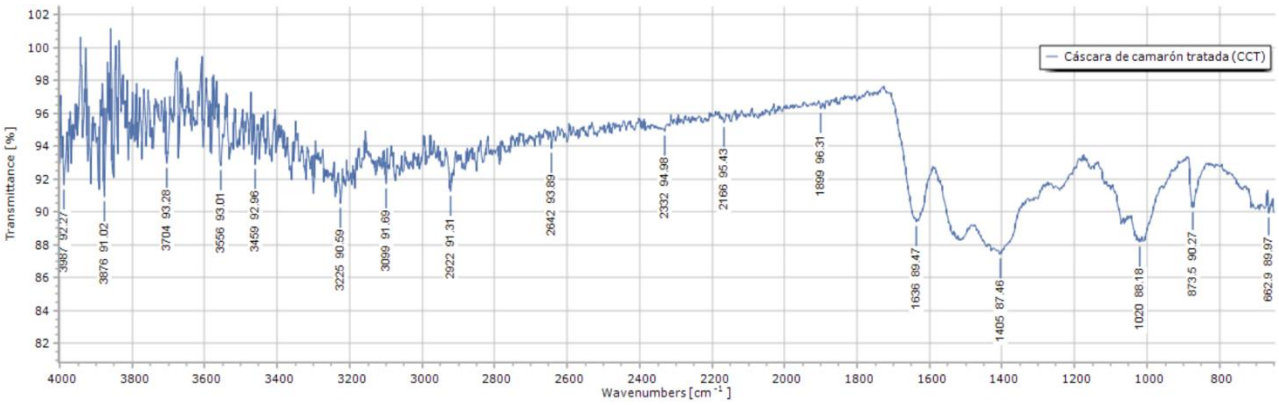
Figura 10. *Análisis FTIR fibra de banano*



La figura 10. muestra el espectro infrarrojo por Transformada de Fourier de la fibra de banano utilizada. El pico a 3268 cm^{-1} representa el estiramiento del grupo OH y a 2883 cm^{-1} el grupo C-H correspondiente a grupos alifáticos, ambos compuestos son pertenecientes a los carbohidratos estructurales propios de la celulosa y hemicelulosa (Zumárraga, 2017). Los grupos carbonílicos correspondientes a la hemicelulosa y lignina son asignados a la banda de 1627 cm^{-1}. La señal observada en 1003 cm^{-1} es asignada a la vibración del sistema C-O-C del anillo hemicetal. En definitiva, se observan compuestos característicos de una biomasa lignocelulósica.

3.1.2. Análisis FTIR de Cáscara de camarón tratada

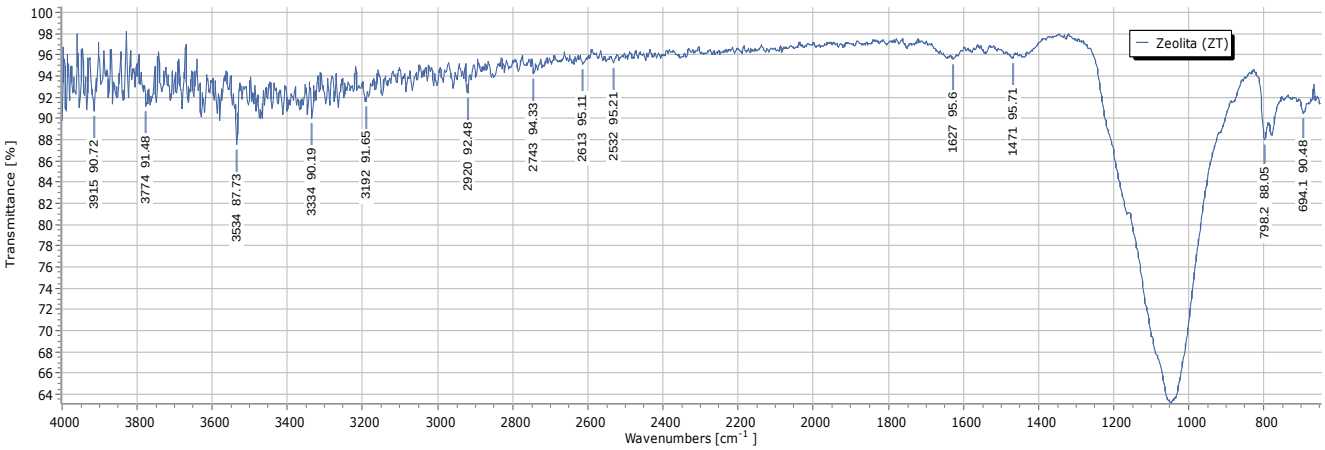
Figura 11. *Análisis FTIR de cascara de camarón*



En la Figura 11. se representa el análisis de FTIR de la cáscara de camarón tratada. El pico en 3225 cm^{-1} se atribuye al estiramiento de hidroxilos O-H. El grupo C-H de alcanos se puede observar en el pico de 2922 cm^{-1}. Estos grupos funcionales son característicos en la estructura de la quitina del camarón (Boddu et al., 2022). La banda que indica la presencia de amidas C=O no es muy intensa y se representa a 1636 cm^{-1}. El pico en 1020 cm^{-1} se atribuye al enlace C-O-C de carbonatos como el $CaCO_3$, el cual es uno de los principales minerales de la cáscara de camarón (el Knidri et al., 2016).

3.1.3. Análisis FTIR de Zeolita

Figura 12. *Análisis FTIR de Zeolita*



La caracterización estructural de la zeolita por FTIR se observa en la figura 12, la cual muestra picos incipientes en la región entre 2500 y 3650 cm^{-1} correspondientes a vibraciones del grupo O-H, asignable a moléculas de agua, consistente con la fácil hidratación que poseen las zeolitas (Ruiz S., 2016). El pico de intensidad fuerte en 1048 cm^{-1} pertenece al estiramiento de Si-O y los picos alrededor de 779 cm^{-1} como 798 cm^-1 y valores menores como en 694 cm^{-1} se atribuye a la presencia de enlaces Si-O-Si y Si-O-Al respectivamente.

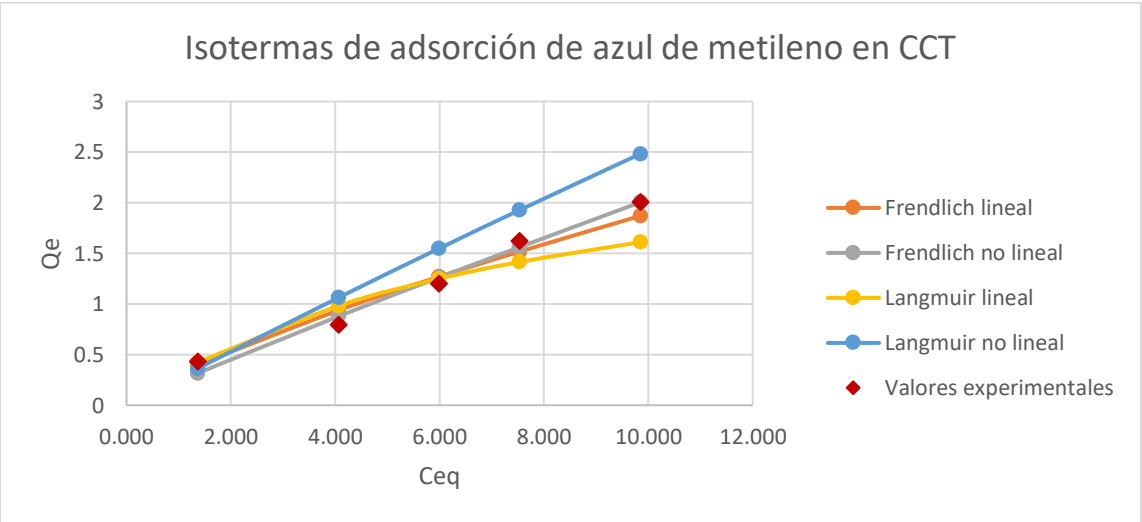
Se realizaron estudios de adsorción por lotes con cada material adsorbente en soluciones a diferentes concentraciones de azul de metileno y cadmio. Los datos obtenidos en los experimentos batch se ajustaron a los modelos de Freundlich y de Langmuir, en su forma lineal y no lineal (Ver anexo B).

Consideraciones: Al trabajar con una mezcla binaría líquida donde el solvente es agua y el soluto es el contaminante seleccionado, se asume que el cambio en la concentración de la solución se debe exclusivamente a la adsorción del soluto (Seader et al., 2016).

3.1.4. Adsorción por lotes de azul de metileno (AM)

3.1.4.1. Adsorción de AM en CCT

Figura *13*. *Isotermas de adsorción de AM en CCT a 600 µm*



La ecuación que describe el modelo es:

$$q_e = 0{,}2374(Ce^{1/1{,}072}) \quad (15)$$

Tabla 4. Constantes de isoterma de Freundlich para Experimento n.º 2

n	1,072
k_L	0,2374

Como se puede observar en la Figura 13, el modelo que mejor describe los datos experimentales es la isoterma de Freundlich con ajuste no lineal, donde se presenta un RMSE de 0.074. Las constantes se observan en la tabla 4. La adsorción presenta una tendencia lineal; esto se comprueba con el valor de n muy cercano a 1, indicando que la cantidad adsorbida es proporcional a la concentración en el fluido. El k_L obtenido es cercano a 0 con un valor de 0.23, lo que sugiere la presencia de una superficie heterogénea con una distribución de calor de adsorción no uniforme (McCabe et al., 2007).

La ecuación 7 proporciona una capacidad de adsorción del material de 2.03 mg/g a 10 ppm. De la misma forma, se evaluó la capacidad de adsorción (q_e) a una concentración C_e igual al LMP establecido por el libro del TULSMA para pesticidas organofosforados (LMP= 0.1 ppm). En este caso q_e fue de 0.028 mg/g. Dicha capacidad se evalúa en la ecuación 8 para estimar la cantidad necesaria de CCT a 600 µm para tratar 200 L de agua contaminada con una concentración inicial (C_o) de AM de 0.15 ppm.

$$m = \frac{(C_o - C_e) * V}{q_e} \quad (16)$$

La masa necesaria de CCT a 600 µm es 360.79 g.

3.1.4.2. Adsorción de AM en zeolita a 300 µm y 600 µm

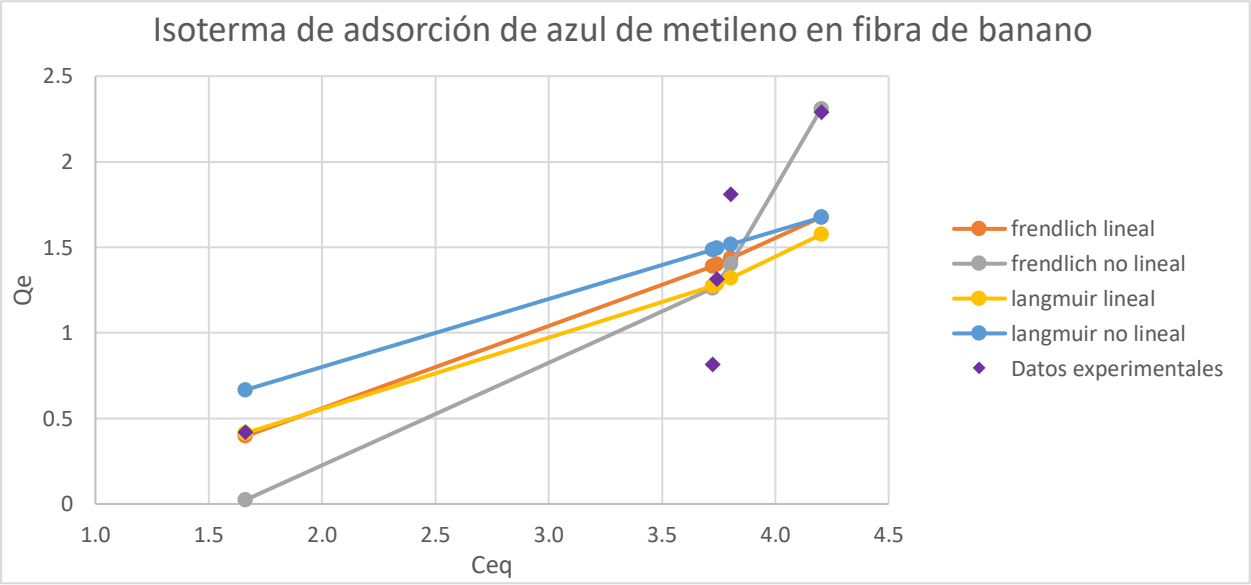
Las concentraciones de AM en el equilibrio de adsorción sobre zeolita a 300 µm y 600 µm fueron de 0 ppm para cada uno de los experimentos. Esto quiere decir que el porcentaje de remoción del contaminante fue del 100% para el rango de concentraciones estudiadas y a la

masa de adsorbente determinada. Aunque represente una situación ideal, estos datos no permiten describir el equilibrio de adsorción según alguno de los modelos conocidos porque no es posible conocer cómo varía la capacidad de adsorción (q_e) frente a la variación de la concentración (C_e).

Se recomienda disminuir la masa de adsorbente del experimento de manera que se reduzcan los sitios de adsorción activos en el material. Se esperaría que, a mayores concentraciones, el porcentaje de remoción sea menor y la concentración del contaminante en el equilibrio sea mayor a 0 ppm.

3.1.4.3. Adsorción de AM en fibra de banano

Figura *14*. *Isotermas de adsorción de AM en fibra de banano*



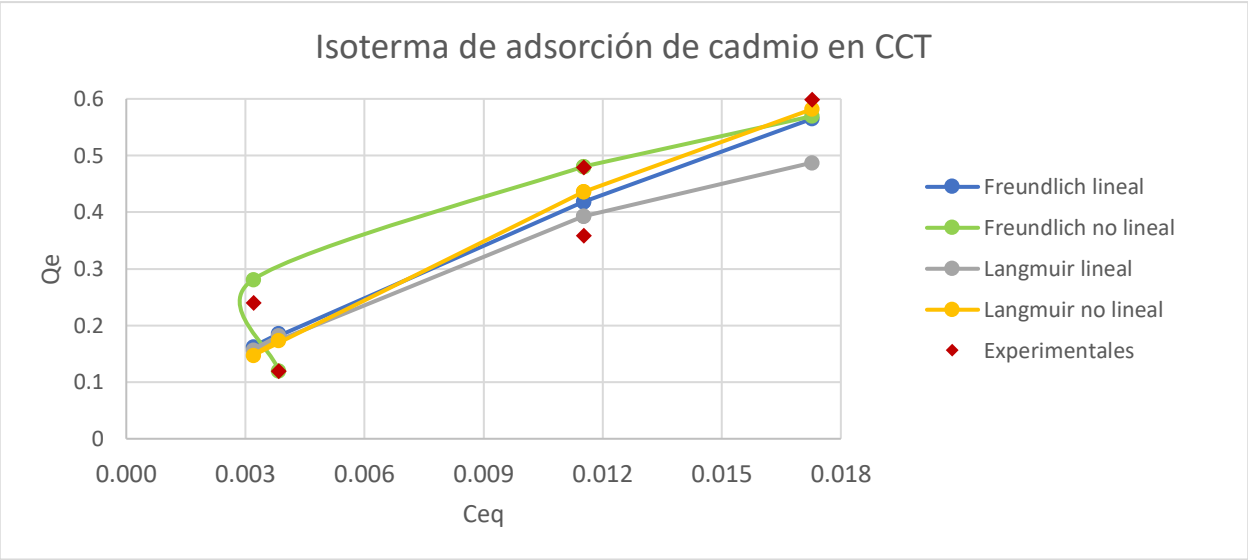
Como se observa en la figura 14, los datos experimentales tienen la forma de una isoterma del tipo II o III; para estos casos la adsorción se da por fisisorción en multicapa. El ajuste a la isoterma de Freundlich presenta el menor RMSE igual a 0.323. Sin embargo, este valor no se considera aceptable puesto que representa una desviación demasiado significativa entre la

capacidad de adsorción calculada a partir del modelo y los datos experimentales. Esto significa que ninguna de las isotermas planteadas predice el comportamiento del sistema

3.1.5. Adsorción por lotes de cadmio

3.1.5.1. Adsorción de cadmio en CCT

Figura 15. *Isotermas de adsorción de cadmio en CCT a 600 µm*



La ecuación que describe el modelo es:

$$q_e = \frac{1.64\ (31.63\ C_e)}{1 + (31.63\ C_e\ )} \quad (17)$$

Tabla 5. *Constantes de isoterma de Langmuir para experimento n.º 7*

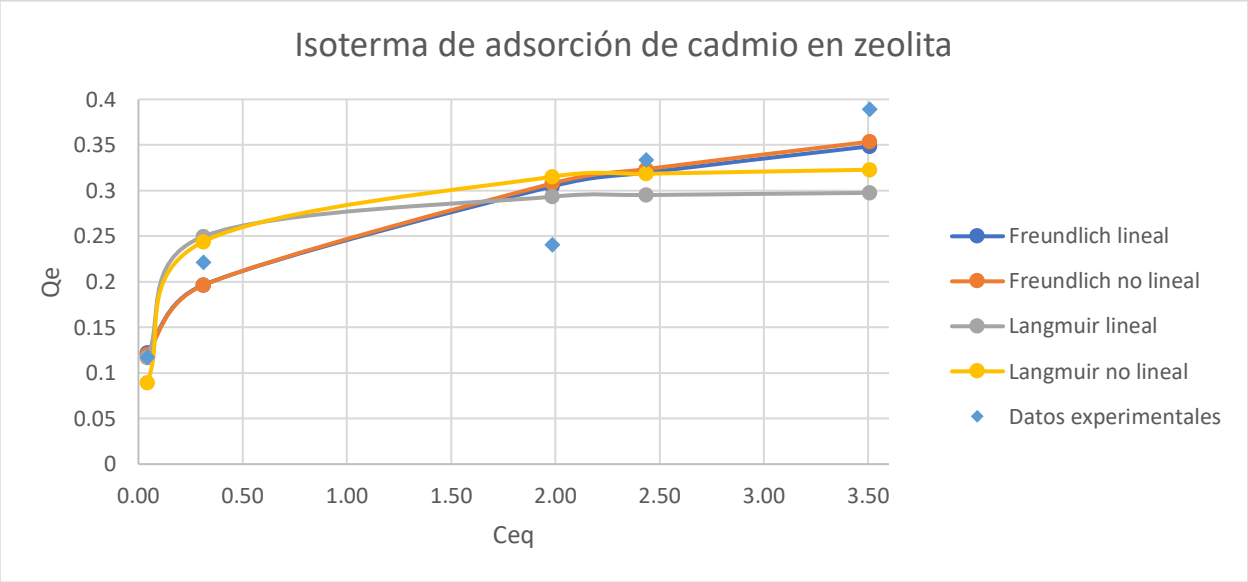
k_L	31.63
q_{max}	1.64

La figura 15. muestra en color rojo los datos experimentales en el equilibrio para los cuales el mejor ajuste está dado por el modelo de Langmuir no lineal con un RMSE de 0.051. Del modelo mencionado se obtienen los parámetros k_L y q_{max} mostrados en la Tabla 5. La curva es del tipo favorable, puesto que tiene una forma convexa hacia arriba, obteniendo cargas altas de CCT a

bajas concentraciones de cadmio. La forma de la curva es similar a una isoterma de tipo I, ya que presenta una asíntota para qmax igual a 1.64 mg/g, lo cual sugiere que el proceso se lleva a cabo por quimisorción en una sola capa, con una superficie de poros homogénea y poca interacción entre las moléculas adsorbidas (Seader et al., 2016).

3.1.5.2. Adsorción de cadmio en ZT

Figura 16. *Isotermas de adsorcion de cadmio en zeolita a 600 µm*



La ecuación que describe el modelo es:

$$q_e = 0.26\ \mathrm{C_e}^{0.24} \qquad (18)$$

Tabla 6. *Constantes de isoterma de Freundlich para experimento n.º 9*

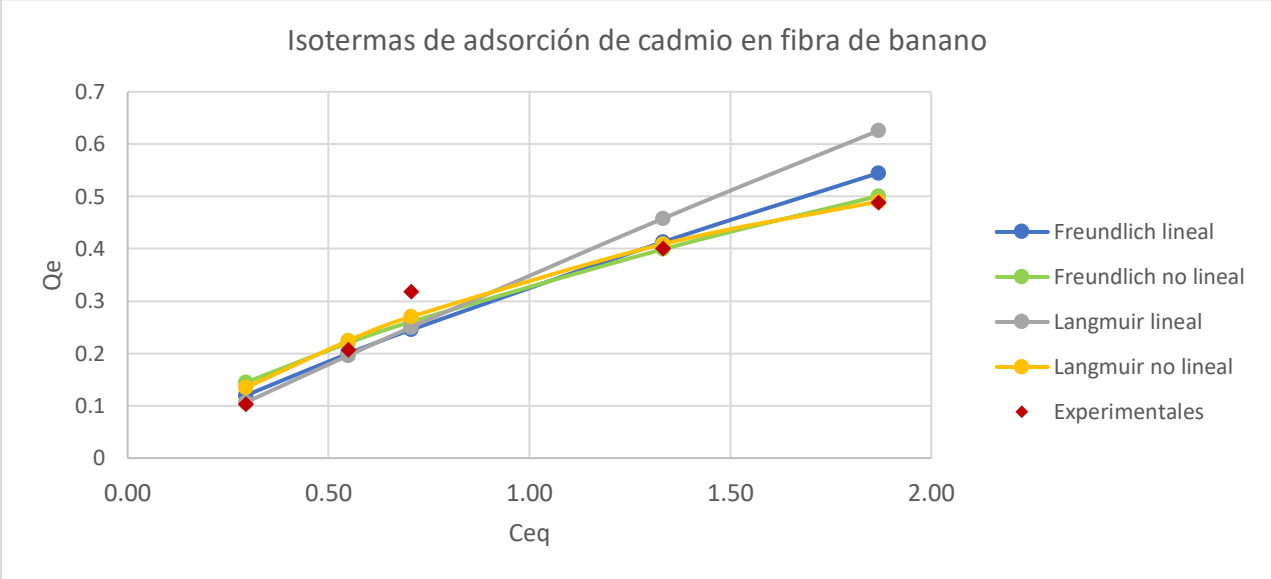
n	4.23
k_F	0.26

En el caso de la zeolita la mejor aproximación viene dado por la isoterma de Freundlich como se muestra en la Figura 16., tanto con ajuste lineal como no lineal, determinado por un RMSE de 0.036 para el modelo. La curva presenta una forma convexa hacia arriba denominada altamente favorable, ya que permite obtener altas capacidades de adsorción a bajas concentraciones de soluto en el líquido. Sugiere una superficie heterogénea con una distribución de calor de

adsorción no uniforme, donde el valor de q_e aumenta a medida que lo hace la concentración en el equilibrio (McCabe et al., 2007). Según la ecuación 10, la capacidad de adsorción obtenido a 3.5 ppm es de 0.35 mg/g.

3.1.5.3. Adsorción de cadmio en FBA

Figura 17. Isoterma de adsorción de cadmio en fibra de banano



La ecuación que describe el modelo es:

$$q_e = \frac{0.97\ (0.55\ Ce)}{1 + (0.55\ Ce)} \qquad (19)$$

Tabla 7. *Constantes de isoterma de Langmuir para experimento nº10*

q_{max}	0.97
k_L	0.55

Como se puede observar en la Figura 17., el modelo que mejor desempeño presenta frente a los datos experimentales es la isoterma de Langmuir con ajuste no lineal y un RMSE de 0.03. La curva presenta una tendencia lineal, debido a que posee una constante de adsorción kl menor a 1, sin embargo, es posible predecir el límite o asíntota mediante la ecuación obtenida para una qmax de 0.97. El mecanismo de adsorción más probable es unimolecular por quimisorción.

3.1.6. Estimación de masa de adsorbente

Se realizó la estimación de la cantidad necesaria de adsorbente en un sistema de adsorción por lotes parar tratar agua contaminada con cadmio, específicamente 200 L de agua (doble del volumen diario recomendado para el consumo e higiene de una persona (Howard et al., 2020)). Se partió de las ecuaciones de isotermas que mejor describieron cada sistema de adsorción.

En el apartado 3.2.1.1. se describe el cálculo de la masa necesaria de adsorbente para remover compuestos orgánicos hasta el LMP de pesticidas organofosforados, usando azul de metileno como molécula experimental. El resultado fue igual a 370.79 g y se puede observar también en la tabla 8.

En las ecuaciones de isotermas 9, 10 y 11, se evalúo C_e= 0.01 ppm de cadmio, correspondiente al LMP de cadmio según el libro VI del TULSMA, y se obtuvo los correspondientes valores de q_e que se observan en la tabla 8.

Luego se usó la ecuación 8 con el fin de obtener la masa necesaria para cada tratamiento. C_o tomó valores de 0.036 ppm, que representa la contaminación detectada en el año 2018 en la provincia de El Oro, y V= 200 L.

Tabla 8. *Capacidades de adsorción y masa de adsorbente necesaria en el equilibrio para tratar agua contaminada hasta el LMP.*

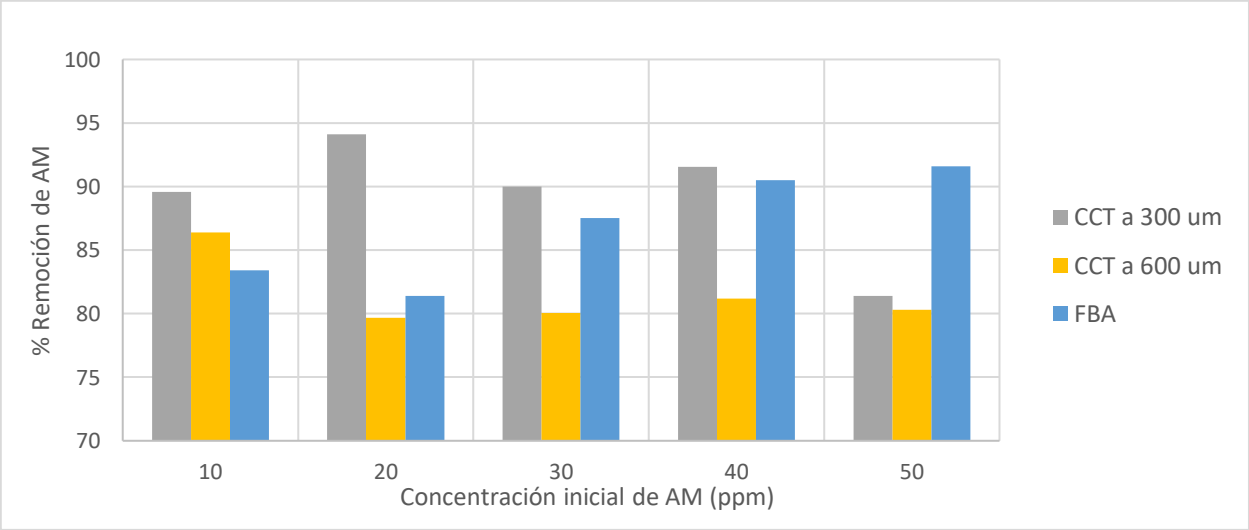
Adsorbato	Materiales	q_e (mg/g)	Masa necesaria (g)
Azul de metileno	CCT	0.028	370.79
Cadmio	CCT	0.394	13.2
Cadmio	ZT	0.050	60.4
Cadmio	FBA	0.005	980.1

Los resultados muestran que CCT es el material que contiene mayor capacidad de adsorción y consume menos masa para reducir la concentración de cadmio de 0.036 ppm hasta el LMP. Por lo tanto, CCT presenta selectividad hacia la adsorción de cadmio.

La zeolita y la fibra de banano necesitaron de una mayor cantidad de adsorbente para lograr la remoción esperada. Esto se atribuye a que lo sitios activos fueron ocupados por moléculas de agua, ya que ambos materiales se hidratan fácilmente (López et al., 2016). Aunque los modelos de isotermas estudiados asumen una adsorción exclusiva de un adsorbato, en la práctica no siempre ocurre. El solvente tiende a competir con el soluto, causando una reducción de los sitios activos disponibles, dando como resultado menores capacidades de adsorción. (McCabe et al., 2007).

3.1.7. Porcentajes de remoción

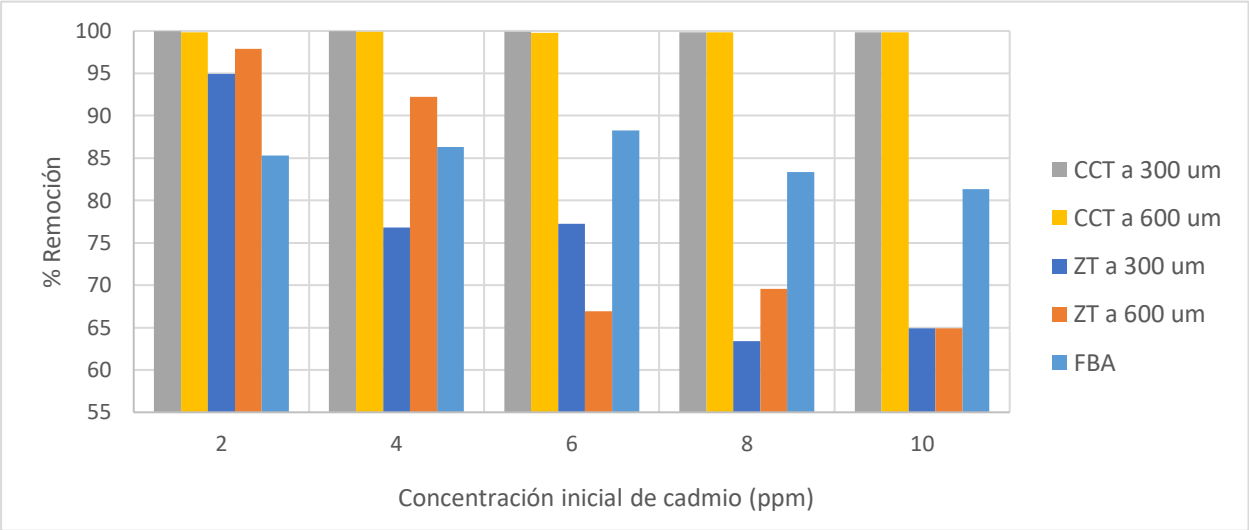
Figura *18*. *Porcentajes de remoción de azul de metileno*



En la Figura 18 se observa que 1 g de cada adsorbente es capaz de remover en el equilibrio más del 75% de una solución de 50 mL que contiene entre 10 a 50 ppm de AM. No hay un cambio significativo en el porcentaje de remoción a medida que aumenta la concentración inicial (Co), esto da entender que los materiales son eficientes en un amplio rango de contaminación por AM y pueden ser aplicados en efluentes con mayor carga de contaminante como las aguas

residuales industriales. La evaluación de la ZT evidenció una completa remoción del adsorbato bajo las condiciones de estudio en todo el rango (no se presentan datos).

***Figura* 19.** *Porcentajes de remoción de cadmio*



En la figura 19 se muestra el porcentaje de remoción que logran 0.5 g de cada adsorbente en una solución de 30 mL con concentraciones iniciales de cadmio entre 2 a 10 ppm. La CCT en ambos tamaños de partícula remueve el 99.9% de cadmio en todo el intervalo de Co, concluyendo que la disminución de este parámetro a 300 µm realmente no contribuye a una mejor adsorción.

La ZT presenta una tendencia a disminuir su porcentaje de remoción a medida que aumenta la concentración inicial, la causa de la variación se debe a que un adsorbente contiene una cierta cantidad de sitios activos para la adsorción que se saturan a determinada concentración de adsorbato (Vargas-Nieto et al., 2011) y generalmente ocurre mientras aumenta. Con respecto a la remoción de cadmio en FBA, ofrece un promedio de 84.9% y no cambia significativamente al aumentar Co.

El agua de fuentes naturales posee niveles de contaminación mucho menores a 2 ppm, por lo tanto, se puede concluir que todos los adsorbentes remueven más del 85% de cadmio a concentraciones bajas en las condiciones de operación analizadas. Cabe destacar que la CCT fue la única que logró soluciones en el equilibrio con concentraciones menores al LMP de cadmio.

Aunque no existe una mejora realmente significativa en el rendimiento de la adsorción entre los tamaños de partícula estudiados (300 y 600 µm), la ligera ventaja hacia el menor tamaño se atribuye a que aumenta el área superficial del sólido propiciando una mayor superficie de contacto y transferencia de masa (Seader et al., 2016). Los resultados detallados del equilibrio de adsorción de cadmio y AM sobre CCT y ZT a 300 µm se observan en el Anexo B.

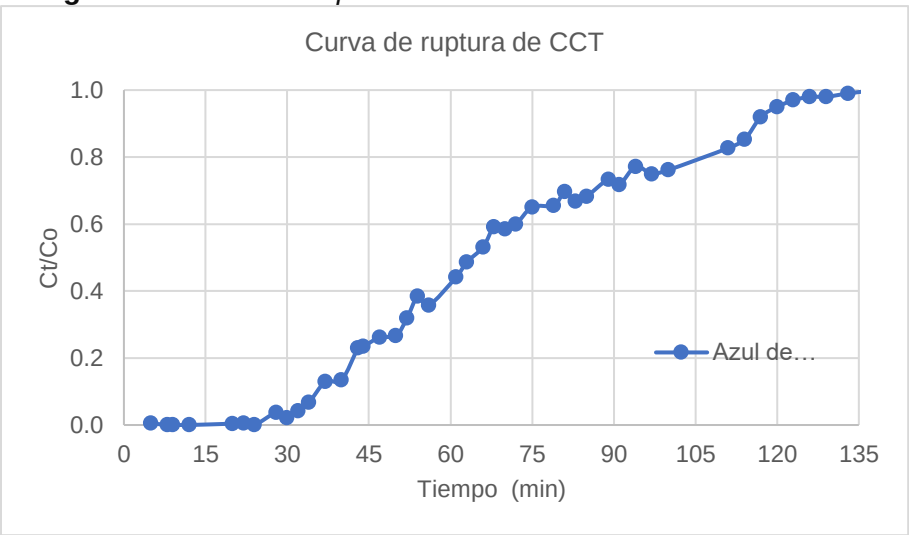
Sin embargo, un menor tamaño de partícula también conduce a la dispersión axial (en la dirección longitudinal de una columna) de las moléculas de adsorbato, debido a que se forman algunos canales de flujo más angostos que otros donde existe mayor fricción y por lo tanto un movimiento lento del fluido (McCabe et al., 2007). Para evitar este inconveniente y acortar el tiempo de experimentación en los ensayos de ruptura se utilizó solo el adsorbente con un tamaño de partícula de 600 µm.

3.2. Pruebas de columna de lecho fijo

Se realizaron pruebas de adsorción en columnas de lecho fijo con cada uno de los bioadsorbentes. El detalle se observa en el Anexo C. También se obtuvieron datos para el escalamiento de los sistemas a nivel industrial y doméstico debido a que el flujo en estos ámbitos generalmente es continuo (Núñez-Gómez et al., 2019). También se calculó el punto de ruptura de cada columna. El punto de ruptura se da cuando la concentración alcanza el valor del límite permisible, con frecuencia se toma una concentración relativa de 0.05 o 0.10. y a la vez denota la regeneración del lecho adsorbente (McCabe et al., 2007). Además, esta prueba permitió observar problemas similares a los que ocurrirían en un diseño piloto

3.2.1. Adsorción de AM en columna de CCT

Figura 20. *Curva de ruptura azul de metileno en CCT*



La Figura 20. evidenció el punto de ruptura de la columna a los 30 minutos de operación del sistema, por lo tanto, este es el tiempo máximo de funcionamiento del filtro para la obtención de agua limpia y su consumo porque ese tiempo la concentración del efluente llega al LMP de pesticidas organofosforados. La zona de transferencia de masa del sistema se ubica entre 0.5 y 2 horas.

Mediante la ecuación 12 y 14 se calculó la capacidad de adsorción en el punto de saturación y hasta el punto de ruptura, los resultados fueron 0.80 mg/g y 0.30 mg/g respectivamente.

La longitud de lecho no usado es de 4.18 cm. Es recomendable aumentar la longitud total de lecho de este experimento (8 cm) de manera que la longitud de lecho saturada (LES) antes del punto de ruptura sea mucho mayor que LUB y por lo tanto se lleve a cabo un mejor tratamiento.

3.2.2. Adsorción de AM en columna de FBA

Durante el ensayo se evidenció que, hasta los 203 minutos el porcentaje de remoción de AM era del 90%, sin embargo, desde el instante t=3 min, la concentración de AM ya estaba por encima del LMP (0.1 ppm para pesticidas organofosforados). Esto se atribuye al ligero empaquetamiento del material que también provoca dispersión axial de las moléculas de adsorbato. De esta manera algunas secciones del fluido atraviesan el material más rápido y no se adsorbe el contaminante de interés. Otra explicación de lo sucedido es la competencia entre

la adsorción de moléculas de agua y azul de metileno, ya que ambos ocupan los sitios activos del adsorbente generando menos disponibilidad.

Como contramedida de este fenómeno se propone aumentar altura del lecho ya que la velocidad de adsorción es lenta y no se está llevando a cabo una correcta transferencia de masa en el tiempo esperado.

3.2.3. Adsorción de cadmio en columna de CCT, ZT y FBA

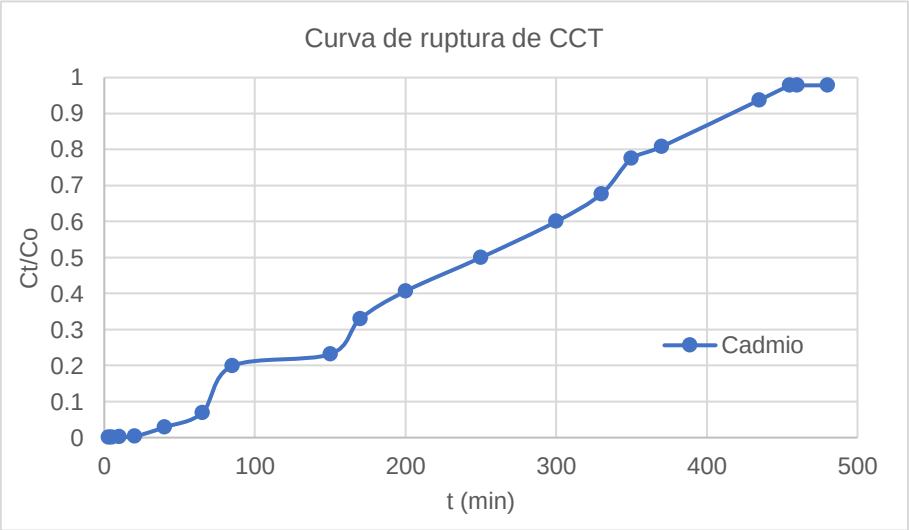
En los experimentos de adsorción de cadmio en columna de lecho fijo no se logró disminuir la concentración inicial de la solución hasta el LMP establecido por la normativa ecuatoriana. Como se observa en el anexo C.1, C.2 y C.3, en el primer punto de muestra que se tomó entre 1 y 3 minutos ya sobrepasaba el punto de ruptura establecido. Por consiguiente, para visualizar y describir el proceso de adsorción ocurrido se asignó un nuevo tiempo de ruptura ($t_{b\ 10\%}$) que se alcanzó cuando la concentración de salida era el 10% de la concentración de entrada.

Los resultados de los ensayos se observan en la siguiente tabla:

Tabla 9*. Resultados de experimentos n°. 11 - 13 de adsorción de cadmio en columna*

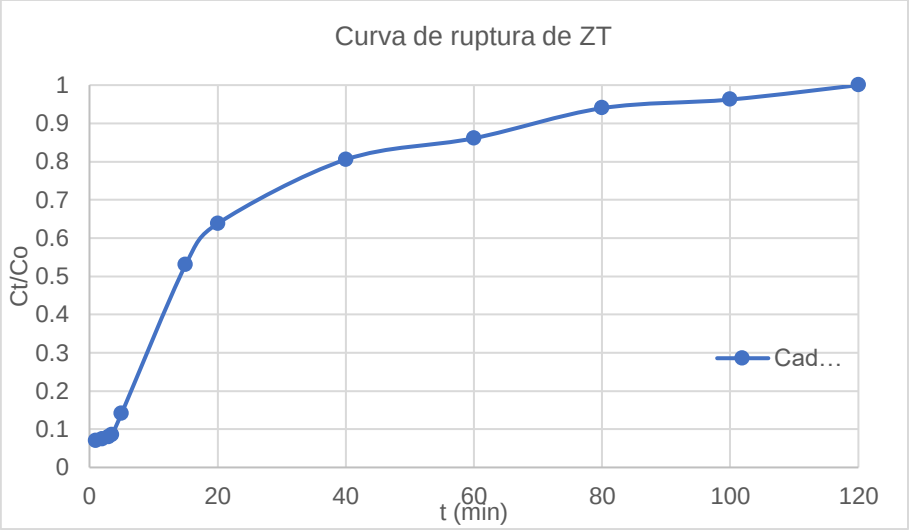
Parámetros	**Materiales**		
	CCT	**ZT**	**FBA**
$t_e\ (h)$	7.58	1.67	1.5
$t_{b\ 10\%}\ (h)$	1.30	0.06	0.04
$q_F\ \left(\frac{mg}{g}\right)$	124.94	3.55	20.89
$q_b\ \left(\frac{mg}{g}\right)$	40.13	0.52	1.59
$LUB\ (cm)$	3.39	4.26	4.62

Figura 21. *Curva de ruptura de cadmio en CCT*



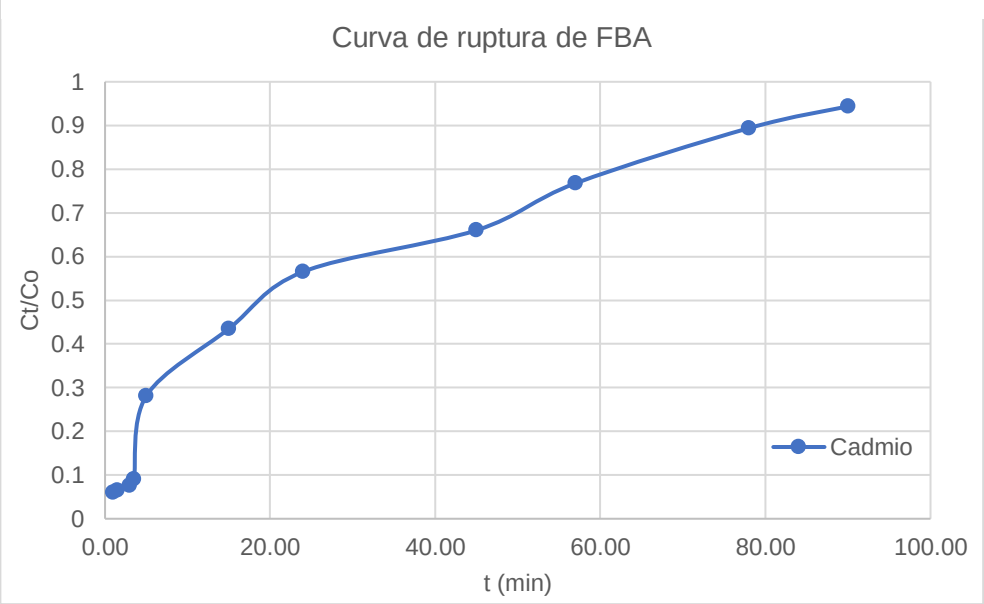
En la Figura 21. se observa que la curva de ruptura para la adsorción de cadmio sobre CCT (Experimento N.11) posee una pendiente poco pronunciada, esto representa una zona de transferencia de masa (ZTM) amplia. En la tabla 9 se confirma que ZTM ocurre durante casi 6 horas, de tb= 1.30 h hasta te= 7.58 h y LUB fue de 3.39 cm, es decir más de la mitad de la capacidad total del lecho que corresponde a 5 cm no se está usando. Por otro lado, la capacidad de adsorción hasta el punto de ruptura y hasta la saturación fueron de 40.13 mg/g y 124.94 mg/g respectivamente. La capacidad de adsorción es buena en comparación a la adsorción en otros bioadsorbentes como bagazo de caña que ofrecen 0.15 mg/g (Bermejo Campos, 2016) o algas modificadas con capacidad de adsorción de cadmio de 0.22 mmol/g (Naddafi et al., 2007).

Figura 22. *Curva de ruptura de ZT*



En la Figura 22, la curva de ruptura para adsorción de cadmio en ZT tiene una pendiente mayor que la curva de la figura 21, sin embargo, la ZTM sigue siendo amplia porque el sistema alcanza el punto de ruptura rápidamente, alrededor de 0.06 h, pero se satura totalmente a los 80 minutos. Por esta razón LUB es 4.26 cm, lo que demuestra que casi todo el lecho está quedando sin utilizarse. Las capacidades de adsorción en el punto de ruptura y saturación son mucho menores que en un lecho con CCT y con FBA como se puede ver en la tabla 9.

Figura 23. *Curva de ruptura de FBA*



Al igual que en los anteriores sistemas, la figura 23 muestra una ZTM amplia. En la tabla 9 se indica que la columna de FBA alcanzó el punto de ruptura aproximadamente en 0.04 h, esto es antes que la compuesta por CCT y ZT. La saturación ocurrió en 1.5 h, en consecuencia, la LUB también fue mayor. Sin embargo, las capacidades de adsorción son mejores que ZT, siendo 1.59 mg/g en el punto de ruptura y 20.89 mg/g en la saturación. Este efecto pudo ser causado por la mayor afinidad que tiene fibra lignocelulósica sobre los iones de cadmio (Demirbas, 2017) , y por otro lado la rápida adsorción de humedad o agua sobre los sitios de la zeolita, lo cual desactivó el material y evitó el intercambio iónico.

En todos los casos no está siendo adecuado el tratamiento para la remoción de cadmio y se recomienda escalar el sistema de manera que aumente la longitud de la columna y a su vez el tiempo de ruptura. Los resultados confirman que un lecho mixto de los bioadsorbentes estudiados para tratar agua contaminada con cadmio podría mejorar el tratamiento ya que individualmente si son capaces de remover cadmio, pero con baja eficiencia.

3.3. Diseño de sistema

3.3.1. Sistema de adsorción de azul de metileno

Tabla 10*. Propuesta de diseño escalado de sistema de adsorción de AM*

Material	Tiempo de Ruptura (h)	Longitud del lecho (cm)	Diámetro columna (cm)	Masa de adsorbente (g)
CCT	6	48,021	1.1	14.95

El escalamiento del sistema de adsorción con CCT para un tiempo de operación de 6 horas se realizó mediante la ecuación 8, los resultados se muestran en la Tabla 10.

Se evidencia que el sistema es capaz de reducir la concentración de azul de metileno en una solución de 5ppm con un caudal continuo, por el tiempo de ruptura establecido hasta el límite máximo permisible de 0.1 ppm con una altura de lecho de 48.021 cm. por lo que se espera resultados similares en pesticidas orgánicos.

No fue posible realizar el escalamiento de los sistemas con ZT y FBA, sin embargo, las pruebas de adsorción por lotes dieron porcentajes de remoción por encima del 80%, por lo que se requiere de más ensayos con estos materiales para determinar si aportan a dar mejores capacidades de adsorción o mayor tiempo de ruptura

En base a los resultados obtenidos tanto en los experimentos por lotes como de columna se propone la elaboración de un filtro únicamente con cáscara de camarón para la remoción de contaminantes orgánicos. Para este material se obtuvieron las mayores capacidades de adsorción en los experimentos de equilibrio, con valores de hasta 99.8%. Además, en todos los experimentos se necesitó menos cantidad de masa de CCT para reducir la concentración de contaminantes.

3.3.2. Sistema de adsorción de cadmio

***Tabla* 11.** *Propuesta de diseño escalado de sistema de adsorción de cadmio*

Material	Tiempo de Ruptura (h)	Longitud del lecho (cm)	Diámetro de columna (cm)	Masa de adsorbente (g)
CCT	6	10.830	1.1	3.3573
FBA	6	63.53	1.1	9.2913
ZT	6	77.359	1.1	53.668

Los resultados para el escalamiento de los sistemas de adsorción de cadmio con los diferentes bioadsorbentes se muestran en la tabla 11. Se conoce que el material que permite aumentar el tiempo de operación a 6 horas con la menor cantidad de adsorbente es CCT, con una longitud de lecho de 10.83 cm y 3.3573 g. Seguido por la fibra que necesita de un tamaño de lecho de 63.53 cm y 9.2913 g. Finalmente la zeolita, que requiere de un lecho de 77.359 cm de altura y 53.668 g para alcanzar un tiempo de regeneración de 6 horas.

Cabe recalcar que para el tiempo de ruptura establecido en el escalamiento las concentraciones sobrepasan el límite permisible de contaminante según la normativa, sin embargo, se espera obtener valores por debajo de este en el periodo de tiempo anterior a las 6 horas. Se puede concluir que es posible mejorar la capacidad de adsorción del sistema aumentando el tiempo de ruptura y la longitud del lecho.

Otros factores que pudieron intervenir en la capacidad de adsorción y el tiempo de operación de los sistemas incluyen un empaquetamiento no adecuado que causa vacíos a lo largo del lecho disminuyendo la eficiencia de remoción, tamaños de partículas mayores a 600 µm que generan áreas de contacto reducidas y no favorecen la transferencia de masa. En el caso de la fibra de banano no fue posible reducir el tamaño de partícula, por lo que se trabajó con pequeños ovillos de aproximadamente 1 cm de diámetro. El adecuado tratamiento de los materiales para asegurar la disponibilidad de sitios de adsorción. Para la zeolita existen diferentes métodos de activación químicos disponibles en la literatura que involucran tratamientos con ácidos o bases, sin

embargo, en esta investigación se utilizó un método de activación térmico con la finalidad de mantener bajos los costos de operación y garantizar un proceso sustentable.

Además, se debe tomar en cuenta que para el experimento se utilizó una concentración inicial de 100 ppm, sin embargo, las concentraciones de contaminante reportadas en literatura en los ríos y pozos de la provincia de El Oro son mucho más bajas.

Sin embargo, una mejora de la capacidad de adsorción del sistema y el punto de ruptura es posible combinando los tres materiales en una columna de lecho mixto. Por ello se propone el diseño de un filtro mixto con zeolita, fibra y cáscara de camarón.

3.3.3. Diagrama de flujo del diseño propuesto

Figura 24. *Diagrama de flujo del sistema*

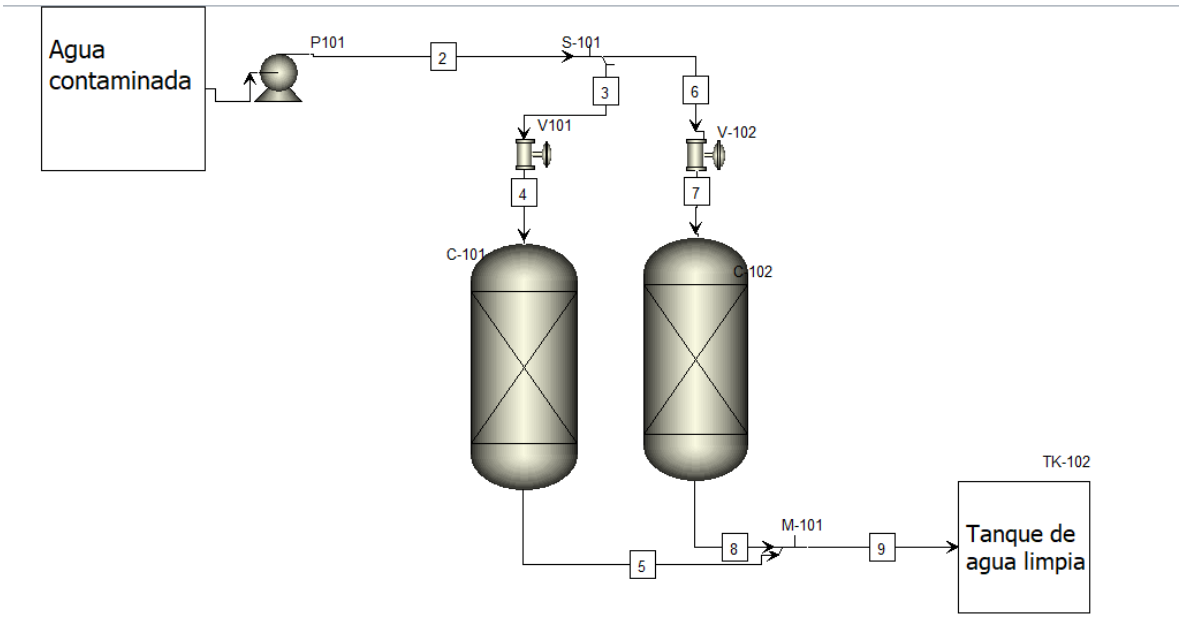


***Tabla* 12.** *Lista de equipos de DFP el diseño propuesto*

Identificación	Equipo
P-101	Bomba de entrada de agua
V-101 y V-102	Válvulas de paso de agua
TK-101	Tanque de agua contaminada
TK-102	Tanque de agua limpia
C-101 Y C-102	Filtros de adsorción

Se realizó el diagrama de flujo del modelo propuesto. El sistema de adsorción está diseñado para ser aplicado en el campo, la visión a largo plazo de la implementación del filtro consiste en extraer agua de la fuente contaminada hacia dos columnas de lecho mixto, las cuales funcionan de manera alterna a través de válvulas que se cierran cuando una se satura, permitiendo la regeneración de las columnas y una filtración continua.

3.4. Análisis de costo de materia prima

Se realizó un análisis de costo de los materiales adsorbentes para la remoción de azul de metileno y cadmio en una matriz acuosa, tanto para los experimentos por lotes como para los de columna de lecho fijo.

3.4.1. Costo de adsorción en sistema por lotes

Tabla 13. Costo de adsorbentes para remoción de contaminantes en sistema por lotes

Adsorbato	Adsorbente		
	Tipo	Masa (g)	Costo para 200L ($)
AM	CCT	360.796	4.647
Cd	CCT	13.200	0.170
Cd	FBA	60.399	0.082
Cd	ZT	980.056	0.429

Tabla 14. Precio de carbón activado para remoción de contaminantes en sistema por lotes

Adsorbato	Adsorbente			
	qe (mg/g)	Masa (g)	Costo ($/g)	Precio para 200L ($)
AM	4.715	5.5	0.05	0.11
Cd	0.121	43.1	0.05	2.31

En la Tabla 13, se registraron las masas de adsorbentes necesarias para disminuir la concentración de azul de metileno y de cadmio en el equilibrio de adsorción hasta el límite permisible en la normativa ecuatoriana para 200 litros de agua en un sistema de adsorción por lotes. Además, se estimaron los costos por kilogramo de cada material a partir de un promedio de los costos ofrecidos en el mercado digital. Para la CCT se añadió el valor del tratamiento con NaOH y H_2O_2.

De acuerdo con los resultados, el costo requerido para remover AM con CCT para los parámetros antes fijados es de $ 4.65. Por otro lado, el material más económico para la adsorción de cadmio fue la fibra de banano con un costo de $ 0.08, a pesar de presentar una masa mayor que la CCT. Esto se atribuye a que la fibra no requiere de reactivos para su tratamiento previo. El costo para la CCT fue de $ 0.17, seguido por la zeolita con un valor de $ 0.43.

Con la finalidad de comparar la viabilidad de los materiales escogidos, se calculó el costo del carbón activado, uno de los adsorbentes más utilizados en la industria. Se obtuvieron los parámetros de las isotermas de adsorción de bibliografía para cada adsorbato como se observa en la Tabla 14 y se calcularon las capacidades de adsorción y la masa de adsorbente requerido.

Se comprueba que para un sistema de adsorción batch se requiere una menor masa de carbón activado para la remoción de azul de metileno, además el costo de este es considerablemente menor con un valor de $ 0.11. Estos resultados se pueden atribuir a la naturaleza hidrofóbica del carbón activado y a su alta afinidad con compuestos orgánicos (Quinlivan et al., 2005).

A diferencia de los resultados con AM, el carbón activado presenta el mayor costo para la remoción de cadmio, siendo 28 veces más costoso que la fibra de banano, 13 veces más que la CCT y, 5 veces más que la zeolita. Por lo que se puede concluir que, un sistema batch elaborado a base de cualquiera de los materiales propuestos es más conveniente que uno elaborado a base de carbón activo.

5.1.1. Costo de adsorción en columna.

Finalmente, se calcularon los costos de la masa de adsorbentes necesaria para disminuir la concentración de una solución de 100 ppm hasta el tiempo de ruptura en una columna de lecho fijo. Para el tiempo de ruptura se estableció una concentración del efluente de 0.05% de la concentración inicial.

Tabla 15. *Costo de adsorbentes para remoción de contaminantes en sistema de columna*

Adsorbato	Adsorbente		
	Tipo	Masa (g)	Costo ($/g)
AM	CCT	14.9499	$0.1925
Cd	CCT	3.3573	$0.0432
Cd	FBA	9.2913	$0.0127
Cd	ZT	53.668	$0.0235

Como se evidencia en la Tabla 15. se requiere 14.95 gramos de CCT a un costo de $ 0.192 para remover azul de metileno hasta los parámetros fijados. Los resultados de adsorción de cadmio muestran que el material más económico resultó la fibra de banano con un costo de $ 0.012, seguido por la zeolita con $ 0.024, y finalmente la zeolita la CCT, con un costo de $ 0.043.

Capítulo 4. Conclusiones y Recomendaciones

4.1. Conclusiones

- La técnica de análisis de espectroscopía FTIR confirmó la presencia de grupos funcionales que propician la adsorción de metales pesados y pesticidas orgánicos en cada uno de los materiales adsorbentes utilizados. La cáscara de camarón se trató químicamente para remover proteínas. Esto mejora también la superficie de adsorción y evidencia grupos de unión de iones metálicos como alcanos e hidroxilos. La fibra de banano se usó sin realizar modificaciones en su superficie de adsorción, aun así, evidenció una buena estructura lignocelulósica conformada por grupos hidroxilos, carbonílicos y alifáticos que tienen la capacidad de interactuar con especies metálicas. Por otra parte, la zeolita recibió un tratamiento térmico con la finalidad de remover las moléculas que ocupaban sitios de adsorción como el agua. Esto se evidenció en el espectro FTIR a través de la baja intensidad de la banda OH y un pico muy pronunciado de Si-O en la región de huella digital que le confiere la propiedad de intercambio iónico con diversos contaminantes.

- El azul de metileno se utilizó como molécula sonda para compuestos orgánicos, fue removido exitosamente mediante cáscara de camarón tratada, tanto en el proceso de adsorción por lotes, como en la adsorción de columna de lecho fijo. El porcentaje de remoción en el equilibrio fue mayor al 80%, en un rango de concentraciones iniciales de azul de metileno entre 10 a 50 ppm, usando 1 g de adsorbente. A la vez, se alcanzó una capacidad de adsorción de 2.03 mg/g según el modelo de Freundlich. Debido a una mayor resistencia a la transferencia de masa, la adsorción en columna de lecho fijo de CCT tuvo una capacidad menor de 0.80 mg/g en la saturación. En el punto de ruptura, que fue igual a la concentración del LMP de pesticidas organofosforados, se alcanzó una capacidad de 0.30 mg/g en 30 minutos. Finalmente, la longitud de lecho no utilizado, igual a 4.18 cm de un total de 8 cm de lecho, demuestra la amplia zona de transferencia de masa del proceso.
- La adsorción de cadmio fue mejor sobre CCT en un sistema de adsorción por lotes, porque en el equilibrio logró el 99% de remoción y este porcentaje no disminuyó con el aumento de la concentración inicial de 2 a 10 ppm usando 0.5 g de CCT. También, se obtuvo una capacidad máxima de adsorción de 1.64 mg/g. Los adsorbentes de FBA y ZT tuvieron capacidades menores en el equilibrio de hasta 0.97 mg/g y 0.35 mg/g respectivamente. En los ensayos de columna de lecho fijo, la concentración del efluente fue siempre mayor al LMP de cadmio para cualquiera de los materiales adsorbentes, por lo tanto, un filtro con el diseño y condiciones de operación examinadas no realizaría el tratamiento esperado.
- En base a los resultados de los ensayos en columnas de lecho fijo se concluye que la cáscara de camarón es el único material de los examinados, capaz de disminuir la concentración de azul de metileno por debajo del límite máximo permisible por un tiempo operativo de 6 horas usando 14.95 g.
- El análisis de costos mostró que la CCT tiene un valor que supera al de adsorbentes comerciales, como el carbón activado para la remoción de AM. De esta manera, a

pesar de haber logrado resultados favorables en las pruebas de adsorción por lotes y en columna, con altas capacidades de adsorción y extensos tiempos de ruptura, su uso como adsorbente no es viable. Sin embargo, la alta disponibilidad de este material en el mercado ecuatoriano es considerado una ventaja y requiere que se profundice su análisis de costos, involucrando costos de equipos, transporte y tratamientos de la materia prima que viabilicen su uso.

- El material que presentó el menor costo para la remoción de cadmio, tanto en un sistema por lotes como en columna de lecho fijo, fue la fibra de banano. Los resultados muestran que el uso de este material en un sistema por lotes es hasta 28 veces más económico que el carbón activado. Por otra parte, en columna de lecho fijo se obtuvieron costos 3.4 veces menores a CCT y 1.85 veces a ZT.

4.2. Recomendaciones

- En base a los resultados se recomienda ampliar los estudios de adsorción en columna, variando el flujo volumétrico de la solución de entrada para analizar la influencia de este parámetro en las capacidades de adsorción de los materiales.
- Realizar experimentaciones en sistemas de columna de lecho mixto conformados por los tres adsorbentes examinados en este trabajo a diferentes composiciones en peso para determinar si existe mejora el punto de ruptura.
- Para el escalado de la columna es necesario la determinación de la superficie específica de los materiales adsorbentes, por ello, se sugiere complementar los análisis de caracterización con el método BET.
- Se recomienda determinar la solubilidad de los adsorbatos en las soluciones. Además, analizar las propiedades hidrofóbicas o hidrofílicas de los materiales adsorbentes para una mejor comprensión de los perfiles de adsorción de cada sistema.
- Se sugiere el uso de composite o la adhesión de resinas a los biomateriales para mejorar su compactación.

- Con la finalidad de determinar las condiciones de óptimas de operación y parámetros como el caudal, las dimensiones de la columna y el tiempo de ruptura para la regeneración del lecho, se sugiere llevar a cabo estudios en plantas piloto con sistemas dinámicos en columnas de lecho fijo.
- Determinar el tiempo de regeneración del lecho, el tipo de tratamiento requerido y extender el análisis a otros contaminantes de interés.
- Realiza estudios con soluciones multicomponentes para analizar el comportamiento de los materiales con más de un adsorbato, utilizando la ecuación de Langmuir modificada.
- Ampliar el rango de estudio de concentraciones de los adsorbentes para el estudio del comportamiento del equilibrio de adsorción y la naturaleza reversible o irreversible de fenómeno.
- Modelar la cinética de la adsorción con experimentos para la identificación de las variables que influyen en el tiempo de adsorción de los diferentes sistemas.

Referencias

Abdullah, N., Sulaiman, F., Miskam, M., & Taib, R. (2014). haracterization of banana (Musa spp.) pseudo-stem and fruit-bunch-stem as a potential renewable energy resource. *International Journal of Biological, Veterinary, Agricultural and Food Engineering*, 712-716.

Agencia de Regulación y Control del agua [ARCA]. (2016). *Estrategia Nacional de Calidad del Agua.* Quito. Obtenido de https://www.controlsanitario.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2019/05/Estrategia-Nacional-de-Calidad-del-Agua_2016-2030.pdf

Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (6 de mayo de 2016). *ATSDR*. Obtenido de Resumen de Salud Pública : https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs5.html#bookmark3

Agila, B., & Astudillo, L. (2020). *EVALUACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO EN MATRICES ACUOSAS DEL RÍO PILOTO, CANTÓN SANTA ROSA, EL ORO, ECUADOR, PERÍODO 2019-2020.* Machala: UTMACH.

Anchundia, R., Moína-Quimí, E., Naranjo-Morán, J., & Barcos-Arias, M. (2017). Contaminación por metales pesados en el sur del Ecuador asociada a la actividad minera. *Journal: Bionatura, 2*, 437-441.

Angamarca , D. J., & Valarezo, L. A. (2020). *Los iones de plomo y arsénico son considerados tóxicos cuando exceden los límites permisibles (Qu et al., 2020), y pueden provocar graves afectaciones de salud, tales como anemia, intoxicación, temblores, entre otros.* Cuenca: Universidad Plitécnica Salesiana Sede Cuenca.

Apolo, D., Vite, H., & Carvajal, H. (2021). ANÁLISIS DE LA PRODUCCIÓN BANANERA PRE Y POS PANDEMIA DE LA “ASOCIACIÓN “ASOCOBAORO”. *Revista Metropolitana de Ciencias Aplicadas*, 128-135.

Arellano-Garcia, H. (2020). The use of natural zeolite to remove heavy metals Cu(II),, Pb(II), and Cd(II) from industrial wastewater. *Cogent Engineering, 7*.

Asmanto, S., & Achmad, C. (2018). Banana Pseudo-Stem Fiber: Preparation, Characteristics, and Applications. En *Banana Nutrition - Function and Processing Kinetics.* IntechOpen. doi:https://doi.org/10.5772/intechopen.82204

Autoridad Portuaria de Puerto Bolivar [APPB]. (23 de junio de 2020). El Oro exporta al mes 6 millones de cajas de banano. *puertobolivar.gov.ec*. Obtenido de https://www.puertobolivar.gob.ec/el-oro-exporta-al-mes-6-millones-de-cajas-de-bananos/

Baćmaga, M., Wyszkowska, J., & Kucharski, J. (2019). Biostimulation as a process aiding tebuconazole degradation in soil. *J Soils Sediments*, 3728–3741. Obtenido de https://doi.org/10.1007/s11368-019-02325-3

Bakiya, I., & Sudha, P. (2012). Adsorption of Copper (II) ion onto chitosan/sisal/banana fiber hybrid composite. *International Journal of environmental sciences*, 453-470.

Benitez, P., & Contreras, L. (2013). CONTAMINACIÓN DE AGUAS SUPERFICIALES POR RESIDUOS DE PLAGUICIDAS EN VENEZUELA Y OTROS PAÍSES DE LATINOAMÉRICA. *Rev. Int. Contam. Ambie. 29*, 7-23.

Boddu, S., Chandra, A., & Khan, A. A. (2021). Biosorption of Cu(II), Pb(II) from electroplating industry effluents by treated shrimp shell. *Materials Today: Proceedings*, 1520-1527.

Boddu, V. M., Abburi, K., Talbott, J. L., & Smith, a. E. (2003). Removal of Hexavalent Chromium from Wastewater Using a New Composite Chitosan Biosorbent. *Enviromental Science and Technology*, 4449-4456.

Cámara nacional de acuicultura [CNA]. (2022). *Análisis de las exportaciones del camarón.* Guayaquil: Estadística Cía.Ltda.

Cámara nacional de acuicultura. (2022). *Análisis de las exportaciones del camarón.* Guayaquil: Estadística Cía.Ltda.

Carbonel, D. (2018). Adsorción de Cadmio, Cobre y Plomo en Bentonita, Caolín y Zeolita Naturales y Modificadas: Una Revisión de los Parámetros de Operación, Isotermas y Cinética. *Ingeniería*. Obtenido de http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0121-750X2018000300252&lng=en&nrm=iso

Castillo, S. E. (2021). Determinación de metales pesados en el agua subterránea para uso en actividades productivas en la zona baja de la provincia de El Oro. *Tesis doctoral*. Lima, Perú: Repositorio institucional de tesis y trabajos de Titulación de la Universidad Nacional de San Marcos.

Castillo, S. E. (2021). *Determinación de metales pesados en el agua subterránea para uso en actividades productivas, en la zona baja de la provincia, El Oro.* Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Castillo-Herrera, S., Barrezueta-Unda, S., & Arbito-Quituisaca, J. (2019). Evaluación de la calidad de agua subterránea de la parroquia La Peaña, provincia de El Oro, Ecuador. *Ciencia Unemi*, 64-73.

Çeçen, P. F., & Aktaş, D. Ö. (2012). *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim.

Cordeiro, N., Belgacem, M., Torres, I., & Moura, J. (2004). Chemical composition and pulping of banana pseudo-stems. *Industrial Crops and Products, 19*, 147-154. doi:https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2003.09.001

Cruz, F. (11 de febrero de 2021). Santa Rosa: 300 personas intoxicadas posiblemente con agua potable. Obtenido de https://www.expreso.ec/actualidad/realizan-muestras-agua-intoxicacion-masiva-98708.html

Curi, A., Granda, W. J., & Lima, H. M. (2006). Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros. *Inf. tecnol, 17*(6), 111-118. Obtenido de http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-07642006000600017&lng=es&nrm=iso

Defarge, N., Spiroux de Vendômois, J., & Séralini, G. (2018). Toxicity of formulants and heavy metals in glyphosate-based herbicides and other pesticides. *Toxicology Reports, 5*, 156-163. doi:https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2017.12.025.

El-banna, F. S., Mahfouz, M. E., Leporatti, S., El-Kemary, M., & Hanafy, N. A. (2019). Chitosan as a Natural Copolymer with Unique Properties for the Development of Hydrogels. *Applied Science*.

FethiBedioui. (1994). Zeolite-encapsulated and clay-intercalated metal porphyrin, phthalocyanine and Schiff-base complexes as models for biomimetic oxidation catalysts: an overview. *Coordination Chemistry Reviews*, 39-68.

Haripriyana, U., Gopinath, K. P., & Arunc, J. (2021). Chitosan based nano adsorbents and its types for heavy metal removal: A mini review. *EL Sevier, 312*.

Instituto Nacional de Estadística y Censos [INEC]. (2018). *Agua, saneamiento e higiene: Medición de los ODS en Ecuador.* Quito: Unicef.

Jaramillo, E., & Arguello, A. (11 de febrero de 2020). Ecuador, líder en la producción de banano. *Revista Ekos*.

Jiménez-Quintero, C. A., Pantoja-Estrada, A., & Leonel, H. F. (2016). Riesgos en la salud de agricultores por uso y manejo de plaguicidas, microcuenca "La Pila". *Unoverdidad y Salud. Selecci´+on de art+iculos originales*, 417-431.

Kokate, S., Parasuraman, K., & Prakash, H. (2022). Adsorptive removal of lead ion from water using banana stem scutcher generated in fiber extraction process. *Results in Engineering, 14*. doi:https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100439.

Kozlowski, R. M.-T.-B. (2010). Natural Fibers Production, Processing, and Application: Chapter 3 In: Inventory and Future Prospects, in: Contemporary Science of Polymeric Materials. *ACS Symposium Series*, 41-51.

Lee, C. L., H'ng, P. S., Chin, K. L., Paridah1, M. T., Rashid, U., & Go, W. Z. (2019). Characterization of bioadsorbent produced using incorporated treatment of chemical and carbonization procedures. *Royal Society Open Science*. doi:https://doi.org/10.1098/rsos.190667

Lee, M.-Y., Hong, K.-J., & T. Kajiuchi, J.-W. Y. (2005). Synthesis of chitosan-based polymeric surfactants and their adsorption properties for heavy metals and fatty acids. *Science Direct*, 152-158.

Li, B., Zhou, F., Huang, K., Wang, Y., Mei, S., Zhou, Y., & Jing, T. (2017|). Environmentally friendly chitosan/PEI-grafted magnetic gelatin for the highly effective removal of heavy metals from drinking water. *Scientific reports*. Obtenido de https://doi.org/10.1038/srep43082

Liu, X., Wang, Y., Cui, X., He, Y., & Mao, J. (2013). Influence of synthesis parameters on NaA zeolite crystals. *Powder Technology*, 184-193.

Londoño, L. F., Londoño, P. T., & Muñoz, F. G. (Diciembre de 2016). LOS RIESGOS DE LOS METALES PESADOS EN LA SALUD HUMANA Y ANIMAL. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial, 14*, 145-153. doi:DOI:10.18684/BSAA(14)145-153

Mallik, A. K., Kabir, S. F., Rahman, F. B., Sakib, M. N., Efty, S. S., & Rahmanaed, M. M. (2022). Cu(II) removal from wastewater using chitosan-based adsorbents: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 10*.

Martínez, J., & Santos, J. (1994). *Salud Ocupacional. Incidencia del Mercurio en la región de Zaruma y Portovelo.* Zaruma: Fundación CENDA-COTESU.

Metcalf, & Eddy. (1995). *Ingeniería de aguas residuales.* Madrid: McGraw-Hill.

Ministerio de comercio exterior [MCE]. (2017). *Sector bananero ecuatoriano.* Quito.

Mohamed, H., Udoetok, A., Solgi, S., Zhou, Z., & Wilson, L. D. (2022). Design of Sustainable Biomaterial Composite Adsorbents for Point-of-Use Removal of Lead Ions From Water. *JOURNAL=Frontiers in Water, 4*. doi:10.3389/frwa.2022.739492

Molina, A. P. (2018). *Agua, saneamiento e higiene: medición de los ODS en Ecuador.* Quito-Ecuador: Instituto Nacional de Estadística y Censos y UNICEF (INEC-UNICEF).

Morante, F. E. (2004). *Las zeolitas de la costa de Ecuador (Guayaquil): Geología, Caracterización y aplicaciones.* Guayaquil: Universidad Politécnica de Madrid.

Moshoeshoe, M., Nadiye, M. S., & Obuseng, V. (2017). A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. *Scientific and Academic Publishing*, 196-221.

Navarrete-Forero, G. (2019). CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS EN EL GOLFO DE GUAYAQUIL: INCLUSO DATOS LIMITADOS REFLEJAN IMPACTOS AMBIENTALES DE LAS ACTIVIDADES ANTRÓPICAS. *Revista internacional de contaminación ambiental, 35*, 731-755. Obtenido de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992019000300731

Omer, A. M., Dey, R., Eltaweil, A. S., El-Monaem, E. M., & M.Ziora, Z. (2022). Insights into recent advances of chitosan-based adsorbents for sustainable removal of heavy metals and anions. *Arabian Journal of Chemistry, 15*.

OMS. (12 de 07 de 2017). 2100 millones de personas carecen de agua potable en el hogar y más del doble no disponen de saneamiento seguro. Ginebra, Suiza. Obtenido de https://www.who.int/es/news/item/12-07-2017-2-1-billion-people-lack-safe-drinking-water-at-home-more-than-twice-as-many-lack-safe-sanitation

OMS. (11 de octubre de 2021). Obtenido de Intoxicación por plomo: https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health#:~:text=La%20exposici%C3%B3n%20al%20plomo%20tambi%C3%A9n,pueda%20considerase%20exento%20de%20riesgo.

Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, Organización Mundial de la Salud. (2019). Norma general para los contaminantes y las toxinas presentes en los alimentos y piensos . *Codex Alimentarius. Normas Internacionales de los alimentos*, 76.

Organización Mundial de la Salud [OMS]. (2019). WATER, SANITIZATION, HYGIENE. A PRIMER FOR HEALTH PROFESSIONALS. *WORLD HEALTH ORGANIZATION*, 36.

Panchez, R., & Jose Saquinaula, J. L. (2021). Analysis in Production Processes of the Banana Sector according to the Sustainable Standard RAS and ISO (14001-9001) during the Covid-19 health emergency. *Ecuadotrian Science Journal*.

Pappu, A., Patil, V., Jain, S., Mahindrakar, A., Haque, R., & Thakur, V. (2015). Advances in industrial prospective of cellulosic macromolecules enriched banana biofibre resources: A review. . *International Journal of Biological Macromolecules.*, 449-458.

Paz Sanchez, C. E., Martinez Mora, S. F., Paz Illescas, C. E., & Acosta Gaibor, M. P. (2019). USO DE PLAGUICIDAS Y SU CONSECUENCIA EN LA LEUCEMIA LINFOIDE Y MIELOIDE EN TRABAJADORES AGRÍCOLAS. *Revista científica Multidisciplinaria*.

Pedraza, C. G. (2019). *CARACTERIZACIÓN DE LA FIBRA DEL PSEUDO TALLO DE PLÁTANO COMO REFUERZO Y DESARROLLO DE UN MATERIAL COMPUESTO PARA FABRICACIÓN DE TEJAS.* Colombia: UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA.

Pintor, A. M., Vilar, V. J., Botelho, C. M., & Boaventura., R. A. (2016). Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review. *ELSEVIER, 297*, 229-255. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.121

Qu, W., Wang, W. C., Manhua, L., Chummiao, Z., & Hailong, L. (2020). Distributions, quality assessments and fluxes of heavy metals carried by submarine groundwater discharge in different types of wetlands in Jiaozhou Bay, China. *El sevier, 157*. Obtenido de https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X20304288

Rodriguez, C., Cayón, G., & Mira, J. J. (2006). Influencia del seudotallo de la planta madre cosechada sobre el crecimiento y producción del hijo de sucesión en banano (Musa AAA Simmonds). *Agronomía Colombana, 24*(2), 274-279.

Suárez, Á. D. (2020). Contaminación ambiental del agua por el uso indebido de pesticidas agrícolas en plantaciones de banano en el Ecuador. *Tesis de grado*. Babahoyo: Universidad Técnica de Babahoyo.

Tanweer, A., & Mohammed, D. (2018). Prospects of banana waste utilization in wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Management, 206*, 330-348. doi:https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.061

Tejada, C., Villabona, Á., & Garcés, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecno Lógicas*, 109-123. doi:10.22430/22565337.209

Tock, J., Lai, C., Lee, K., Tan, K., & Bhatia, S. (2010). Banana biomass as potential renewable energy resource: A Malaysian case study. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14*, 798-805.

Vidal, R. R., & Moraes, J. S. (2019). Removal of organic pollutants from wastewater using chitosan: a literature a review. *International Journal of Environmental Science and Technology, 16*(3), 1735-1472. doi:DOI 10.1007/s13762-018-2061-8

Vidal, R., & Moraes, J. (2019). Removal of organic pollutants from wastewater using chitosan: a literature review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* doi:https://doi.org/10.1007/s13762-018-2061-8

Wankat, P. C. (2012). *Separation Process Engineering. Includes Mass Transfer Analysis* (Tercera edición ed.). New Jersey: Pearson Education.

Zhang, Y., Zhao, M., Cheng, Q., C. Wang, H. L., X. Han, Z. F., Su, G., . . . Li, Z. (2021). Research progress of adsorption and removal of heavy metals by chitosan and its derivatives: a review. *Science Direct*, 279.

Aktar, J. (2021a). Batch adsorption process in water treatment. *Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management*, 1–24. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819671-7.00001-4

Aktar, J. (2021b). Batch adsorption process in water treatment. *Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management*, 1–24. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819671-7.00001-4

Albarracín, I., Pío, G., Salomón, R., & Cravero, M. (2010). *Inhibición del crecimiento de chlamydomonas sp. por la sal isopropilamina de n-(fosfonometil)glicina*. http://hdl.handle.net/1834/3640

Arciniegas, K., & Cruz, M. (2019). *Evaluación de toxicidad en agua del proceso de lavado de banano orgánico y convencional utilizando como bioindicador el caenorhabditis elegans*. Machala : Universidad Técnica de Machala.

Bermejo Campos, D. F. (2016). *Remoción de plomo y cadmio presente en aguas residuales mineras mediante biosorción en columnas con bagazo de caña y cáscara de cacao*. Universidad de Cuenca.

Boddu, S., Chandra, A., & Ali Khan, A. (2022). Biosorption of Cu(II), Pb(II) from electroplating industry effluents by treated shrimp shell. *Materials Today: Proceedings*, *57*, 1520–1527. https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.12.052

Brandani, S. (2021). Kinetics of liquid phase batch adsorption experiments. *Adsorption*, *27*(3), 353–368. https://doi.org/10.1007/s10450-020-00258-9

Burgos, H., Gárfias, J., Martel, R., & Salas, J. (2022). Remoción de arsénico (V) utilizando zeolita natural: pruebas de columna de lecho fijo. *Tecnología y Ciencias del Agua*, *13*(3), 174–241. https://doi.org/https://doi.org/10.24850/j-tyca-2022-03-05

Castillo, B., Ruiz, J. O., Manrique, M. A. L., & Pozo, C. (2020). Contaminación por plaguicidas agrícolas en los campos de cultivos en Cañete (Perú). *Revista ESPACIOS*, *41*(10), 11.

Cazar Baquero, D. (2022, June 10). *Ecuador: comunidades denuncian incumplimientos de amnistías otorgadas a defensores de derechos humanos y naturaleza*. Mongabay LATAM.

Chai, T., & Draxler, R. (2014). Root mean square error (RMSE) or mean absolute error (MAE)? *Discusiones Sobre El Desarrollo de Modelos Geocientíficos*, *7*(1), 1525–1534.

Chicco, D., Warrens, M. J., & Jurman, G. (2021). The coefficient of determination R-squared is more informative than SMAPE, MAE, MAPE, MSE and RMSE in regression analysis evaluation. *PeerJ Computer Science*.

Demirbas, A. (2017). Adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions onto modified lignin from alkali glycerol delignication. *Journal of Hazardous Materials*, *109*, 221–226. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.04.002

Diego Angamarca, & Leiver Valarezo. (2020). *Determinación de la contaminación del recurso hídrico provocado por la actividad minera en la cuenca alta del río Santa Rosa, provincia de El Oro*. Universidad Politécnica Salesiana.

el Knidri, H., el Khalfaouy, R., Laajeb, A., Addaou, A., & Lahsini, A. (2016). Eco-friendly extraction and characterization of chitin and chitosan from the shrimp shell waste via microwave irradiation. *Process Safety and Environmental Protection*, *104*, 395–405. https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2016.09.020

FERNÁNDEZ A, D. G., MANCIPE G, L. C., & FERNÁNDEZ A, D. C. (2010). INTOXICACIÓN POR ORGANOFOSFORADOS. *Rev.Fac.Med [Online]*, *18*(1), 84–92.

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, *156*(1), 2–10. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2009.09.013

Fuoco, D. (2012). A New Method for Characterization of Natural Zeolites and Organic Nanostructure Using Atomic Force Microscopy. *Nanomaterials*, *2*, 79–91.

GABINO PERERO, J. K. (2020). *ANÁLISIS DE METALES PESADOS (Cd - Pb) EN LA ZONA COSTERA DE LAS PROVINCIAS DE ESMERLALDAS, GUAYAS, EL ORO, Ecuador*. Universidad Estatal Península de Santa Elena.

Howard, G., Bartram, J., Williams, A., & Overbo, A. (2020). *Domestic water quantity, service level and health*.

Kokate, S., Parasuraman, K., & Prakash, H. (2022). Adsorptive removal of lead ion from water using banana stem scutcher generated in fiber extraction process. *Results in Engineering*, *14*, 100439. https://doi.org/10.1016/J.RINENG.2022.100439

López, C., García, A., & Ríos, M. (2016). Determinación de parámetros físicos aplicables en el escalamiento de la síntesis de zeolita NaA, a partir de geles aluminosilicatos. *Ingeniería y Desarrollo*, *34*(2), 420–440.

Loya Ramírez, J. D. (2022). *Remoción de arsénico y cadmio en agua usando zeolitas como material adsorbente*. CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S. C.

Mcafee, B. J., Gould, W. D., Nadeau, J. C., & da Costa, A. C. A. (2001). BIOSORPTION OF METAL IONS USING CHITOSAN, CHITIN, AND BIOMASS OF RHIZOPUS ORYZAE. *Separation Science and Technology*, *36*(14), 3207–3222. https://doi.org/10.1081/SS-100107768

McCabe, W. L., Smith, J. C., & Harriot, P. (2007). *Operaciones unitarias en ingeniería química* (7th ed.). McGrawHill.

Meneses C., L. M. (2022). Consumo e impactos de los agrotóxicos en Colombia: comunidades envenenadas. *Saúde Em Debate*, *46*, 75–88.

Ministerio del Ambiente. (2017). NORMA DE CALIDAD AMBIENTAL Y DE DESCARGA DE EFLUENTES : RECURSO AGUA . In *Anexo I Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente* (pp. 295–297).

Naddafi, K., Nabizadeh, R., Saeedi, R., Mahvi, A. H., Vaezi, F., Yaghmaeian, K., Ghasri, A., & Nazmara, S. (2007). Biosorption of lead(II) and cadmium(II) by protonated Sargassum glaucescens biomass in a continuous packed bed column. *Journal of Hazardous Materials*, *147*(3), 785–791. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.01.122

Núñez-Gómez, D., Nagel-Hassemer, M. E., Lapolli, F. R., & Lobo-Recio, M. Á. (2016). Potencial dos resíduos do processamento de camarão para remediação de águas contaminadas com drenagem ácida mineral. *Polímeros*, *26*(spe), 1–7. https://doi.org/10.1590/0104-1428.1757

Núñez-Gómez, D., Rodrigues, C., Lapolli, F. R., & Lobo-Recio, M. Á. (2019). Adsorption of heavy metals from coal acid mine drainage by shrimp shell waste: Isotherm and continuous-flow studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *7*(1), 102787. https://doi.org/10.1016/J.JECE.2018.11.032

Quinlivan, P. A., Li, L., & Knappe, D. R. U. (2005). Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter. *Water Research*, *39*(8), 1663–1673. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2005.01.029

Ramos G, F. S., & Blanco P, B. A. (2017). *Decoloración y degradación de azul de metileno presente en agua*. Universidad Libre de Colombia.

Ruiz S., A. (2016). *Síntesis de materiales zeolíticos utilizando zeolita natural clinoptilolita para la captura de dióxido de carbono* [Maestro en Ciencia y Tecnología en la Especialidad de Ingeniería Ambiental]. CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C.

Seader, J. D., Henley, E. J., & Roper, D. K. (2016). *Separation Process Principles with Applications Using Process Simulators* (4th ed.). John Wiley & Sons, Inc.

Subagyo, A. (2018). Banana Pseudo-Stem Fiber: Preparation, Characteristics, and Applications. In A. C. E.-A. I. O. J. E.-T. A. Anyasi (Ed.), *Banana Nutrition* (p. Ch. 4). IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.82204

Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, Á., & Garcés-Jaraba, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *TecnoLogicas*, *18*(34), 109–123. https://doi.org/https://doi.org/10.22430/22565337.209

Tien, C. (2019). Fixed-Bed Adsorption Models and Fixed-Bed Design Calculations. *Introduction to Adsorption*, 155–199. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816446-4.00006-3

U.S. Environmental Protection Agency [EPA]. (1999). *ZEOLITA UN ADSORBENTE VERSÁTIL DE CONTAMINANTES DEL AIRE*. http://www.epa.gov/ttn/catc

Vargas-Nieto, C., Carriazo, J. G., & Castillo, E. (2011). Estudio de materiales adsorbentes de bajo costo para remover Cr(VI) de efluentes acuosos . *INGENIERÍA E INVESTIGACIÓN*, *3*(1), 154–162.

Vilela-Pincay, W., Espinosa-Encarnación, M., & Bravo-González, A. (2020). La contaminación ambiental ocasionada por la minería en la provincia de El Oro. *Estudios de La Gestión*, *8*, 216–223.

WHO. (2020, June 1). *10 chemicals of public health concern*. World Health Organization.

World Health Organization. (2019). *EXPOSURE TO CADMIUM: A MAJOR PUBLIC HEALTH CONCERN*.

Zumárraga, J. A. (2017). *EFECTO DE LOS PRETRATAMIENTOS HIDROTÉRMICOS EN LA COMPOSICIÓN QUÍMICA Y LA SACARIFICACIÓN DEL BAGAZO DE Agave* [Posgrado]. Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

ANEXO A. NORMA DE CALIDAD AMBIENTAL Y DE DESCARGA DE EFLUENTES: RECURSO AGUA. LIBRO VI

A.1. Límite máximo permisible de cadmio (Ministerio del Ambiente, 2017)

Parámetros	Expresado Como	Unidad	Límite Máximo Permisible
Aceites y Grasas	Sustancias solubles en hexano	mg/l	0,3
Aluminio	Al	mg/l	0,2
Amoniaco	N-Amoniacal	mg/l	1,0
Amonio	NH_4	mg/l	0,05
Arsénico (total)	As	mg/l	0,05
Bario	Ba	mg/l	1,0
Cadmio	Cd	mg/l	0,01
Cianuro (total)	CN	mg/l	0,1
Cloruro	Cl	mg/l	250
Cobre	Cu	mg/l	1,0
Coliformes Totales	nmp/100 ml		3 000
Coliformes Fecales	nmp/100 ml		600
Color	color real	unidades de color	100
Compuestos fenólicos	Fenol	mg/l	0,002
Cromo hexavalente	Cr^{+6}	mg/l	0,05
Demanda Bioquímica de Oxígeno (5 días)	DBO_5	mg/l	2,0
Dureza	$CaCO_3$	mg/l	500

Continua...

A.2. Límite máximo permisible de pesticida organofosforado totales (Ministerio del Ambiente, 2017)

Parámetro	Expresado Como	Unidad	Límite Máximo Permisible
Xilenos (totales)		µg/l	10 000
Pesticidas y herbicidas			
Carbamatos totales	Concentración de carbamatos totales	mg/l	0,1
Organoclorados totales	Concentración de organoclorados totales	mg/l	0,01
Organofosforados totales	Concentración de organofosforados totales	mg/l	0,1
Dibromocloropropano (DBCP)	Concentración total de DBCP	µg/l	0,2
Dibromoetileno (DBE)	Concentración total de DBE	µg/l	0,05
Dicloropropano (1,2)	Concentración	µg/l	5

ANEXO B. RESULTADOS DE SISTEMA DE ADSORCIÓN POR LOTES

B.1. Concentraciones en el equilibrio de adsorción de azul de metileno (AM)

	No. Experimento	Adsorbente	Tamaño de partícula (um)	Concentración inicial (C_o) (ppm)				
				10	20	30	40	50
1	CCT	300	1,040	1,180	3,001	3,381	9,304	
2	CCT	600	1,361	4,062	5,982	7,523	9,844	
3	ZT	300	0	0	0	0	0	
4	ZT	600	0	0	0	0	0	
5	FBA	ovillos	1,661	3,721	3,741	3,802	4,202	

Nota: Resultados están expresados como C_e (ppm). Los resultados de ZT impiden construir una isoterma

B.2. Capacidades de adsorción de AM en el equilibrio

	No. Experimento	Adsorbente	Tamaño de partícula (um)	C_o (ppm)				
				10	20	30	40	50
	1	CCT	300	0,44798	0,94098	1,34994	1,83093	2,03481
2	CCT	600	0,43197	0,79692	1,20088	1,62385	2,00780	
5	FBA	ovillos	0,41697	0,81393	1,31293	1,80992	2,28992	

Nota: Resultados están expresados como Q_e (mg Am/ mg adsorbente)

B.3. Datos de isoterma de Freundlich con ajuste no lineal. Experimento No.1

	Datos experimentales		Datos teóricos obtenidos de la ecuación de la isoterma	
	q_exp (mg/g)	Ce (ppm)	qmod (mg/g)	(qexp-qmod)2
	0.448	1.040	0.841	0.154
0.941	1.180	0.888	0.003	
1.350	3.001	1.335	0.000	
1.831	3.381	1.406	0.180	
2.035	9.304	2.187	0.023	

B.4. Datos de isoterma de Freundlich con ajuste no lineal. Experimento No. 2

	Datos experimentales		Datos teóricos obtenidos de la ecuación de la isoterma	
	q_exp (mg/g)	Ce (ppm)	q_mod (mg/g)	$(q_ex-q_mod)^2$
	0.432	1.361	0.316	0.013
0.797	4.062	0.878	0.007	
1.201	5.982	1.259	0.003	
1.624	7.523	1.559	0.004	
2.008	9.844	2.004	0.000	

B.5. Datos de equilibrio con respecto a isoterma de Freundlich. Experimento No. 5

	Datos experimentales		Datos teóricos obtenidos de la ecuación de la isoterma	
	q_exp (mg/g)	Ce (ppm)	q_mod (mg/g)	(q_ex-q_mod)^2
	0,417	1,661	0,023	0,156
0,814	3,721	1,260	0,199	
1,313	3,741	1,295	0,000	
1,810	3,802	1,401	0,167	
2,290	4,202	2,308	0,000	

Nota: Los datos no se ajustan a una isoterma de Freundlich porque el RMSE fue muy elevado

B.6. Concentraciones en el equilibrio de adsorción de cadmio

No. Experimento	Adsorbente	Tamaño de partícula (um)	Concentración inicial (C_o) (ppm)				
			2	4	6	8	10
6	CCT	300	0.001	0.002	0.004	0.016	0.014
7	CCT	600	0.003	0.004	0.012	0.012	0.017
8	ZT	300	0.102	0.929	1.365	2.929	3.507
9	ZT	600	0.042	0.311	1.986	2.436	3.508
10	FBA	ovillos	0.294	0.548	0.705	1.332	1.868

Nota: Resultados están expresados como C_e (ppm)

B.7. Capacidades de adsorción de cadmio en el equilibrio

No. Experimento	Adsorbente	Tamaño de partícula (um)	C_o (ppm)				
			2	4	6	8	10
1	CCT	300	0.114	0.184	0.278	0.304	0.390
2	CCT	600	0.118	0.221	0.241	0.334	0.390
5	FBA	ovillos	0.120	0.240	0.360	0.479	0.599

Nota: Resultados están expresados como Q_e (mg Am/ mg adsorbente)

B.8. Datos de isoterma de Langmuir con ajuste no lineal. Experimento No. 6

	Datos experimentales		Datos teóricos obtenidos de la ecuación de la isoterma	
	q_exp (mg/g)	Ce (ppm)	q_mood (mg/g)	(q_ex-q_mood)^2
	0.120	0.001	0.133	0.000
0.240	0.002	0.223	0.000	
0.360	0.004	0.363	0.000	
0.479	0.014	0.536	0.003	
0.599	0.016	0.545	0.003	

B.9. Datos de isoterma de Freundlich con ajuste no lineal. Experimento No. 7

	Datos experimentales		Datos teóricos obtenidos de la ecuación de la isoterma	
	q_exp (mg/g)	Ce (ppm)	q_mod (mg/g)	(q_ex-q_mod)^2
	0.120	0.003	0.151	0.001
0.240	0.004	0.178	0.004	
0.359	0.012	0.439	0.006	
0.479	0.012	0.439	0.002	
0.599	0.017	0.581	0.000	

B.10. Datos de isoterma de Freundlich con ajuste no lineal. Experimento No. 8

	Datos experimentales		Datos teóricos obtenidos de la ecuación de la isoterma	
	q_exp (mg/g)	Ce (ppm)	qmood (mg/g)	(qexp-qmood)2
	0.114	0.102	0.096	0.000
0.184	0.929	0.219	0.001	
0.278	1.365	0.253	0.001	
0.304	2.929	0.337	0.001	
0.390	3.507	0.360	0.001	

B.11. Datos de isoterma de Freundlich. Experimento No. 9

	Datos experimentales		Datos teóricos obtenidos de la ecuación de la isoterma	
	q_exp (mg/g)	Ce (ppm)	qmood (mg/g)	(qexp-qmood)2
	0.118	0.042	0.120	0.000
0.221	0.311	0.196	0.001	
0.241	1.986	0.308	0.004	
0.334	2.436	0.324	0.000	
0.390	3.508	0.354	0.001	

B.12. Datos de isoterma de Langmuir con ajuste no lineal. Experimento No.10

	Datos experimentales		Datos teóricos obtenidos de la ecuación de la isoterma	
	q_exp (mg/g)	Ce (ppm)	qmood (mg/g)	(qexp-qmood)2
	0,1024	0,2937	0,1344	0,0010
0,2071	0,5481	0,2239	0,0003	
0,3177	0,7054	0,2702	0,0023	
0,4001	1,3317	0,4089	0,0001	
0,4879	1,8683	0,4903	0,0000	

ANEXO C. RESULTADOS DE SISTEMA DE ADSORCIÓN EN COLUMNA

C.1. Concentración de Cd. en el efluente con respecto al tiempo. Experimento No. 11.

t (min)	C	c/c_F
3,000	0,072	0,001
5,000	0,080	0,001
10,000	0,270	0,003
20,000	0,300	0,003
40,000	2,876	0,029
65,000	6,900	0,069
85,000	19,882	0,199
150,000	23,185	0,232
170,000	33,005	0,330
200,000	40,673	0,407
250,000	50,000	0,500
300,000	60,000	0,600
330,000	67,668	0,677
350,000	77,488	0,775
370,000	80,791	0,808
435,000	93,773	0,938
455,000	97,797	0,978
460,000	97,827	0,978
480,000	97,835	0,978

C.2. Concentración de Cd en el efluente con respecto al tiempo. Experimento No. 12.

t (min)	C	c/c_F
1,0000	6,9900	0,0699
2,0000	7,3560	0,0736
3,0000	8,0000	0,0800
3,5000	8,5000	0,0850
5,0000	14,0562	0,1406
15,0000	53,0000	0,5300
20,0000	63,7810	0,6378
40,0000	80,5327	0,8053
60,0000	86,1092	0,8611
80,0000	93,9695	0,9397
100,0000	96,2198	0,9622
120,0000	100,0000	1,0000

C.3. Concentración de Cd en el efluente con respecto al tiempo. Experimento No. 13.

t (min)	C (ppm)	c/c_F
1,000	6,000	0,060
1,500	6,500	0,065
3,000	7,550	0,076
3,500	9,000	0,090
5,000	28,104	0,281
15,000	43,490	0,435
24,000	56,531	0,565
45,000	66,027	0,660
57,000	76,776	0,768
78,000	89,391	0,894
90,000	94,366	0,944

C.4. Concentración de AM en el efluente con respecto al tiempo. Experimento No. 14.

t (min)	C (ppm)	C/Co
5,000	0,025	0,005
8,000	0,000	0,000
9,000	0,000	0,000
12,000	0,000	0,000
20,000	0,020	0,004
22,000	0,026	0,005
24,000	0,000	0,000
28,000	0,184	0,037
30,000	0,1[illegible]	[illegible]
32,000	0,2[illegible]	[illegible]
34,000	0,335	0,067
37,000	0,646	0,129
40,000	0,671	0,134
43,000	1,149	0,230
44,000	1,174	0,235
47,000	1,308	0,262
50,000	1,333	0,267
52,000	1,593	0,319
54,000	1,920	0,384
56,000	1,786	0,357
61,000	2,205	0,441
63,000	2,432	0,486
66,000	2,658	0,532
68,000	2,960	0,592
70,000	2,927	0,585
72,000	2,994	0,599

Continúa…

75,000	3,254	0,651
79,000	3,279	0,656
81,000	3,480	0,696
83,000	3,338	0,668
85,000	3,413	0,683
89,000	3,665	0,733
91,000	3,589	0,718
94,000	3,858	0,772
97,000	3,748	0,750
100,000	3,807	0,761
111,000	4,134	0,827
114,000	4,260	0,852
117,000	4,600	0,920
120,000	4,750	0,950
123,000	4,850	0,970
126,000	4,900	0,980
129,000	4,900	0,980
133,000	4,950	0,990
138,000	5,000	1,000

C.5. Concentración de AM en el efluente con respecto al tiempo. Experimento No. 15.

tiempo (min)	concentración	c/co
3	0,94	0,1879
7	0,57	0,1141
10	0,61	0,1228
13	0,44	0,0881
17	0,46	0,0924
21	0,42	0,0837
30	0,40	0,0794
35	0,42	0,0837
40	0,40	0,0794
45	0,38	0,0750
50	0,46	0,0924
55	0,38	0,0750
65	0,40	0,0794
78	0,44	0,0881
86	0,40	0,0794
96	0,33	0,0664
109	0,40	0,0794
120	0,35	0,0707
134	0,42	0,0837
150	0,38	0,0750
165	0,40	0,0794
175	0,53	0,1054
203	0,42	0,0837