

UCLV
Universidad Central
"Marta Abreu" de Las Villas



FQF
Facultad de
Química y Farmacia

Departamento de Ingeniería Química

TRABAJO DE DIPLOMA

Título: Uso combinado de la coagulación-floculación y la biosorción para tratamiento de agua residual textil.

Autor: Yamilé González Palomo

Tutores: MSc. Maria Hertha Broche Galindo

Dr. C. Iván Leandro Rodríguez Rico

Santa Clara , junio, 2019
Copyright©UCLV

UCLV
Universidad Central
"Marta Abreu" de Las Villas



FQF
Facultad de
Química y Farmacia

Chemical Engineering Department

DIPLOMA THESIS

Title: Combined use of coagulation-flocculation and biosorption for textile residual water treatment.

Author: Yamilé González Palomo

Thesis Directors: MSc. Maria Hertha Broche Galindo

Dr. C. Iván Leandro Rodríguez Rico

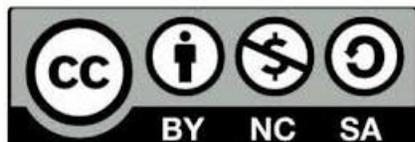
Santa Clara , junio, 2019

Copyright©UCLV

Este documento es Propiedad Patrimonial de la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, y se encuentra depositado en los fondos de la Biblioteca Universitaria “Chiqui Gómez Lubian” subordinada a la Dirección de Información Científico Técnica de la mencionada casa de altos estudios.

Se autoriza su utilización bajo la licencia siguiente:

Atribución- No Comercial- Compartir Igual



Para cualquier información contacte con:

Dirección de Información Científico Técnica. Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas.

Carretera a Camajuaní. Km 5½. Santa Clara. Villa Clara. Cuba. CP. 54 830

Teléfonos.: +53 01 42281503-1419.

Pensamiento

La educación es el pasaporte hacia el futuro, el mañana pertenece a aquellos que se preparan para él en el día de hoy.

Malcom X

Dedicatoria

A todas las personas que hicieron posible este sueño, en especial a mi abuela Concepción Benítez.

Agradecimientos

A mi mamá Marielis por su apoyo incondicional y a mis hermanos Octavio, Yanelis y Yoel por estar presentes cuando los necesité.

A mi segunda familia Sonia, Xiomara, Leda, Rafael, Ángel, Anía, Carlos y Anabel por haberme acogido en su casa.

A Lucía, Jesús, Felicia, Eufrasio por ser tan atentos conmigo.

A mis amigos Yadira, Lorena, Lilyana, Liz Nieves, Julio por su ayuda.

A mi novio Raisel Lara por su comprensión.

A todos mis compañeros de grupo por la buena convivencia.

A mis tutores, en especial a María Hertha Broche por sus consejos y su entrega en la realización de este proyecto.

A todo el claustro de Ingeniería Química, destacando a Pastora por su asesoramiento durante el desarrollo de los experimentos.

A los técnicos de laboratorio Noel, Dayan, Mario Octavio y Andreslay por la atención prestada.

Resumen

Se estudió la remoción de carga contaminante en residuales textiles utilizando bagazo de caña de azúcar (BCA) como material biosorbente. Se caracterizó el agua residual proveniente de la UEB No 102 “Juan Pedro Carbó Serviá” mediante las determinaciones del potencial de hidrógeno (pH); conductividad eléctrica (CE) y demanda química de oxígeno (DQO). Se realizaron estudios de remoción aplicando un diseño factorial completo 2^3 , como respuesta se midió la eliminación de la materia orgánica expresada en DQO. Se analizaron los resultados aplicando análisis estadístico; se obtuvieron las mejores condiciones para: tratamiento de coagulación – floculación, tiempo de contacto de una hora y tamaño de partículas de 0,63 mm; el modelo se correlacionó para las variables estudiadas y se optimizó la DQO alcanzando un valor de 648,555 mg/L. Se estudió la cinética, se determinaron los parámetros y se ajustaron a los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, difusión intraparticular y Elovich, con mejor ajuste al modelo de difusión intraparticular.

Abstract

The removal of contaminant load in textiles residuals using sugarcane bagasse (BCA) as biosorbent material was studied. The residual water coming from the UEB No. 102 "Juan Pedro Carbó Serviá" was characterized by the determination of the hydrogen potential (pH); electrical conductivity (CE) and chemical oxygen demand (COD). Removal studies were carried out applying a complete factorial design 2^3 , in response to the elimination of organic matter expressed in COD. The results were analyzed by applying statistical analysis; the best conditions were obtained for: coagulation – flocculation treatment, contact time of one hour and particle size of 0,63 mm; the model was correlated for the variables studied and optimized. The kinetics were studied, the parameters were determined and the models of pseudo first order, pseudo second order, intraparticle diffusion and Elovich were adjusted.

Índice

Introducción	1
Capítulo 1. Revisión bibliográfica	3
1.1 Contaminación de las aguas y la industria química	3
1.1.1 La industria textil.....	4
1.1.2 Colorante índigo.....	4
1.2 Características de las aguas residuales textiles	5
1.3 Parámetros de calidad de agua. Normativas	5
1.4 Tratamientos para aguas residuales contaminadas con colorantes	6
1.4.1 Pretratamiento.....	7
1.4.2 Tratamientos primarios.....	7
1.4.3 Tratamientos secundarios.....	7
1.4.4 Tratamientos terciarios.....	7
1.5 Adsorción	9
1.6 Biosorción	10
1.6.1 Mecanismos de biosorción.....	10
1.6.2 Factores que afectan el proceso de biosorción.....	11
1.6.3 Biosorbentes.....	12
1.7 Cinética de Adsorción	14
1.8 Diseño experimental del proceso	15
1.9 Métodos estadísticos para análisis de datos. Funciones de error	15
1.9.1 Suma de cuadrados del error.....	15
1.9.2 Error relativo promedio.....	16
1.9.3 Error chi-cuadrado.....	16
1.9.4 Error fraccional híbrido.....	17
1.10 Conclusiones parciales	17
Capítulo 2. Estudios en discontinuo de remoción de DQO	18
2.1 Descripción del proceso	18
2.2 Materiales y equipos	19
2.2.1 Equipos.....	19
2.2.2 Instrumentación y cristalería de laboratorio.....	20
2.2.3 Reactivos.....	20

2.2.4 Agua residual.....	20
2.3 Método analítico.....	21
2.4 Métodos estadísticos.....	22
2.4.1 Diseño experimental del proceso	22
2.4.2 Análisis de ANOVA	24
2.4.3 Diagrama de Pareto	24
2.4.4 Gráfica de los efectos principales	25
2.4.5 Gráfico de superficie de respuesta.....	26
2.4.6 Diagramas de cajas y bigotes	26
2.4.7 Pruebas de Múltiple Rangos.	28
2.4.8 Gráficos de barra.....	30
2.5 Optimización	31
2.6 Conclusiones parciales.....	34
Capítulo 3.Estudio cinético.....	35
3.1 Determinación de la cinética de biosorción	35
3.2 Aplicación de los modelos.....	36
3.2.1 Modelo de pseudo-primer orden.....	36
3.2.2 Modelo de pseudo-segundo orden.....	38
3.2.3 Modelo de difusión intraparticular.....	39
3.2.4 Modelo de Elovich	41
3.3 Discusión de los resultados	42
3.4 Conclusiones parciales.....	43
Conclusiones.....	44
Recomendaciones.....	45
Bibliografía.....	46
Anexos	49

Introducción

Hoy en día los problemas ambientales son una temática comúnmente abordada por los medios de difusión masiva y los centros educacionales a todos los niveles, se han vaticinado como preocupantes en muchos países y regiones, tienden a acrecentarse con el tiempo, de no tomar medidas concretas que los minimicen y garanticen la calidad ambiental. En el marco de esta situación, las políticas ambientales responden a necesidades de las diversas actividades socio-económicas.

La estrategia de cómo hacer un mejor uso del agua aún se rige por inquietudes políticas y económicas a corto plazo y no se tiene en cuenta la ciencia, ni la buena gestión. Se necesitan soluciones tecnológicas punteras y mayor financiación, así como más datos sobre los recursos hídricos, fundamentalmente en los países en desarrollo.

Las empresas, particularmente las industriales, durante muchos años se han servido en forma indiscriminada de los recursos naturales y han provocado la contaminación del agua y del aire, debido a procesos de producción y servicios ineficientes, provocando una disminución de la disponibilidad de agua limpia para diferentes usos. La industria textil genera un alto volumen de efluentes con una carga contaminante elevada, algunos de los cuales no son tratados o los procesos son poco eficientes debido a la baja efectividad en su remoción, por la complejidad de las sustancias utilizadas, además estos métodos no degradan los compuestos, si no que los separan del efluente, haciendo que se generen cantidades elevadas de residuos potencialmente peligrosos para el medio ambiente.

En la unidad empresarial de base (UEB) No 102 “Juan Pedro Carbó Serviá” perteneciente a la empresa de Confecciones Fénix, se realiza el lavado de prendas confeccionadas con el tejido mezclilla Denim, se genera un residual líquido con alta carga contaminante, considerado residuo tóxico que debe ser tratado de forma adecuada y segura para evitar posibles daños al suelo, a las aguas superficiales, subterráneas y a la población en general, en caso de derrames o vertimientos sin la calidad requerida.

Uno de los retos más importantes para la ciencia consiste en desarrollar métodos eficientes de control de la polución ambiental. De continuar las emisiones de residuos industriales contaminantes se restringe el abastecimiento en un futuro de agua potable natural a la

humanidad. Por tanto, es necesario mejorar y optimizar el tratamiento a los mismos mediante tecnologías que sean más económicas y eficientes.

Una de éstas técnicas es la adsorción, se ha demostrado que es eficaz para tratar de aguas residuales que contienen colorantes, en los últimos años han proliferado los estudios sobre el empleo de algas y residuos agrícolas como materiales biosorbentes, debido a que se producen en grandes cantidades, tienen un bajo costo y presentan buena capacidad de adsorción.

Problema científico: En la actualidad, las aguas residuales que se generan en la UEB No 102 “Juan Pedro Carbó Serviá” procedentes del lavado de prendas de mezclilla provocan impactos ambientales negativos, pues no se logra que sean tratadas y dispuestas de forma sostenible.

Hipótesis: Es posible reducir la carga contaminante de los efluentes generados en la UEB No 102 “Juan Pedro Carbó Serviá” si se emplea como material biosorbente bagazo de caña de azúcar (BCA).

Objetivo general: Evaluar la eficiencia de remoción de carga contaminante en residuales textiles utilizando bagazo de caña de azúcar (BCA) como material biosorbente a nivel de laboratorio en sistemas discontinuos.

Objetivos específicos:

- 1- Comprobar la eficiencia de remoción de carga contaminante en residuales textiles por el biosorbente bagazo de caña de azúcar (BCA).
- 2- Optimizar las condiciones de operación del proceso.
- 3- Evaluar la cinética de degradación de la carga contaminante con las condiciones óptimas de operación establecidas.

Capítulo 1. Revisión bibliográfica

La contaminación es la introducción de agentes biológicos, químicos o físicos a un medio al que no pertenecen. Desde hace mucho tiempo el hombre ha contribuido a la contaminación del ambiente, pero es a partir de la revolución industrial, que este problema ha ido creciendo y hoy en día los niveles de contaminación son alarmantes.

El agua es un recurso natural indispensable para la vida. Constituye una necesidad primordial para la salud, por ello debe considerarse uno de los derechos humanos básicos. En las sociedades actuales el agua se ha convertido en un bien muy preciado, debido a la escasez, es un sustento de la vida y además el desarrollo económico está supeditado a su disponibilidad (Brañez Sánchez et al., 2018).

1.1 Contaminación de las aguas y la industria química

Las descargas a la atmósfera y al agua son los principales impactos medioambientales causados por emisiones de las instalaciones químicas. La contaminación de las aguas es un complejo fenómeno social, económico y ambiental que constituye uno de los más serios obstáculos que perjudica el entorno. En ocasiones el deterioro es notorio, y de grandes dimensiones cuando se trata del impacto por las actividades del sector industrial (Isch, 2011).

Las sustancias extrañas presentes en el agua proceden, en su gran mayoría de la tierra y la otra parte de la atmósfera. Las aguas superficiales se contaminan con más facilidad, a causa de su mayor exposición a las fuentes habituales de contaminación. Las aguas subterráneas sufren una filtración que es mayor o menor según la calidad del terreno que atraviesan en su descenso y el grosor de la capa filtrante. Así, el agua es más pura cuando atraviesa gruesas capas de tierra fina, arenosa, que cuando se infiltra a través de terrenos fisurados o agrietados. Pero el agua subterránea puede también arrastrar sustancias extrañas que encuentra en los terrenos por los que atraviesa, así como microorganismos provenientes de la superficie de la tierra o de pozos negros (sistema de disposición de excretas que no cumple los requisitos sanitarios para evitar la contaminación de las aguas de los mantos subterráneos) u otro origen (Encinas, 2011).

Las principales fuentes de agua residual en la industria química son según (Valverde, 2009) la síntesis química; acondicionamiento de agua de servicio; sangrados de sistemas de alimentación de agua de calderas; purga de circuitos de refrigeración; lavado a contracorriente

de filtros e intercambiadores iónicos; lixiviados para desecho en vertedero; agua de lluvia de zonas contaminadas.

1.1.1 La industria textil

La industria textil es considerada como uno de los principales generadores de contaminantes de agua y desechos peligrosos, debido a que el proceso de fabricación incluye diversas etapas que requieren gran cantidad de agua, de 100 a 200 L son necesarios para producir un kilogramo de productos textiles. Este sector está conformado por un conjunto de pequeñas y medianas empresas dedicadas a la fabricación de fibras, teñidos, lavado y elaboración de producto final. Por lo tanto, los productos y las problemáticas ambientales de cada tipo de empresa de este sector son variables, tienen en común, que las materias primas se someten a una serie de tratamientos con productos químicos dispersados en agua, haciendo que las principales problemáticas ambientales asociadas sean el consumo y posterior vertimiento del recurso hídrico (López et al., 2016).

Fuentes significativas de emisiones incluyen formaldehído, ácidos (especialmente ácido acético) y otros compuestos volátiles tales como portadores y disolventes emitidos durante las operaciones de tintura, lavado y de tratamiento de aguas residuales.

Además, los colorantes empleados tienen una baja eficiencia de fijación, que está entre el 60-90% lo cual indica que el resto termina en las aguas residuales, estos compuestos son perjudiciales para la salud humana y para la vida acuática. Otro problema adicional es que no son susceptibles de ser reutilizados, debido a que la mayoría se hidrolizan volviéndose muy estables, lo cual evita que reaccionen con las fibras.

1.1.2 Colorante índigo

El color índigo (2,2´bis índigo) o índigo tina, con fórmula química $C_{12}H_{10}O_2N_2$, es un polvo cristalino azul oscuro. Su principal aplicación es en la industria de los blue jeans y otros productos del Denim azul. Tiene un alto punto de fusión (390-392 ° C) es insoluble en agua, alcohol o éter debido a las fuerzas intermoleculares fuertes causadas por los puentes de hidrógeno, soluble en cloroformo, nitrobenzono, o ácido sulfúrico concentrado. En el estado sólido el índigo forma un polímero en el cual cada molécula de índigo se ha unido a cuatro moléculas su alrededor. En los solventes no polares, el índigo es presentado como un monómero, mientras en solventes polares la asociación intermolecular ocurre y la solución es azul (Quintero, 2009).

1.2 Características de las aguas residuales textiles

Las características de las aguas residuales generadas en una planta textil dependen de las operaciones específicas que se realicen, principalmente del tipo de fibra tratada y de la maquinaria utilizada. Generalmente son coloreadas, su carga orgánica media es aproximadamente el doble que la del agua residual urbana, es típicamente caliente y alcalina, con presencia de sólidos suspendidos, aceites minerales, compuestos orgánicos, surfactantes, sales inorgánicas y distintos compuestos químicos empleados, los cuales se consideran compuestos xenobióticos recalcitrantes a los procesos biodegradativos. Adicionalmente, las altas concentraciones de sales (valores sobre 100 g/L de cloruro de sodio) en los baños de colorantes reactivos, inciden en los altos niveles de sal en los efluentes (Ojeda, 2011). Los reductores y la materia orgánica consumen el oxígeno del cauce provocando la muerte de los organismos acuáticos (Crespi, 1987). También están presentes concentraciones significativas de metales pesados, como cromo, cobre, zinc, níquel o plomo. Siendo deficientes en nutrientes, principalmente en nitrógeno. Los valores reportados para la demanda química de oxígeno (DQO) son de alrededor de 900 a 5 000 mg/L y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅) (Garcés and Peñuela, 2017).

En los procesos de lavado o enjuague las características de los efluentes varían en dependencia del estado del proceso: inicialmente se reportan valores de pH similares a las aguas de tinturado, pero luego se incrementan paulatinamente hasta la zona alcalina, a la vez que decrece el contenido de colorantes, residuales de sólidos suspendidos y la temperatura de la descarga.

Cuando estos se descargan sin el debido tratamiento, se pueden observar diferencias en la coloración original del cuerpo de agua y la formación de espumas en su superficie; esto se origina por la presencia de tintes y tensoactivos.

1.3 Parámetros de calidad de agua. Normativas

La utilización del agua crea desechos y obligaciones entre los usuarios, y, por lo tanto, es necesario establecer normas jurídicas que regulen unos y otras para de esa manera hacer racional el uso del agua y evitar conflictos. La preservación de la calidad de las aguas terrestres adquiere cada vez mayor importancia desde los puntos de vista ambiental, económico y social, por los riesgos que representa para la salud del hombre el consumo de aguas contaminadas.

Indicadores utilizados para comprobarlo son:

DQO, esta variable permite medir indirectamente el contenido de materia orgánica, que está constituida por carbón, hidrógeno, oxígeno y en algunos casos nitrógeno; así como cantidades menores de azufre, fósforo, hierro, calcio, magnesio, sodio y potasio, entre otros (Cortina and Márquez, 2008).

La conductividad o conductancia específica (CE), es una medida de la habilidad del agua para conducir la corriente eléctrica, varía directamente con la cantidad de sólidos disueltos, principalmente por las sales minerales.

El pH (potencial de hidrógeno), es una variable importante en el manejo de la calidad del agua, ya que es la medida de la acidez o basicidad de esta. Influye en los procesos químicos y biológicos.

En Cuba hay una voluntad expresa de preservar el medio ambiente para las actuales y futuras generaciones. Junto a acciones concretas de reforestación, preservación, saneamiento y reciclado, se han establecido y aplican leyes y regulaciones que impulsan la protección del medio ambiente. Con el fin de mitigar las consecuencias del cambio climático, se actualiza la ley de las aguas terrestres para disponer de un cuerpo legal que sustente y apoye en su eficaz consecución, en ella se establecen diversos aspectos como el vertimiento de residuales líquidos en las aguas, regido por la norma vertimiento de aguas residuales a las aguas terrestres y al alcantarillado. Especificaciones (NC-27-2012).

Con similar propósito se aprueba el Plan del Estado para el enfrentamiento al Cambio Climático en la República de Cuba, conocida como Tarea Vida, que define entre sus acciones asegurar la disponibilidad y uso eficiente del agua como parte del enfrentamiento a la sequía e implementar y controlar las medidas de adaptación y mitigación al cambio climático derivada de las políticas del sector industrial (CITMA, 2017).

1.4 Tratamientos para aguas residuales contaminadas con colorantes

Las aguas residuales coloreadas son mezclas complejas que contienen sustancias recalcitrantes difíciles de oxidar por métodos convencionales (Manrique et al., 2017). Existen procesos físicos y químicos que pueden ser aplicados para remover colorantes, cada método tiene sus limitaciones técnicas y económicas. Se ha reportado que el uso de un solo proceso no es eficiente para la degradación del color y la mineralización de los compuestos que se forman.

Los procesos biológicos han sido considerados como alternativas efectivas para su tratamiento, pero la necesidad de adaptación, los tiempos elevados de residencia y el carácter recalcitrante de algunos colorantes y auxiliares de manufactura constituyen las mayores limitantes para su operación estable.

1.4.1 Pretratamiento

Es un proceso de eliminación de los componentes de las aguas residuales, esto quiere decir que se separa del agua residual por operaciones físicas o mecánicas, la mayor cantidad de materiales que por su naturaleza (grasas y aceites) o su tamaño (ramas, palos), pueden provocar dificultades en los tratamientos consecutivos. Su propósito es adecuar el agua residual para los tratamientos posteriores, remover materiales que puedan obstaculizar los equipos y procesos de tratamiento de aguas y reducir la acumulación de materiales.

1.4.2 Tratamientos primarios

Aquí se elimina una fracción de los sólidos suspendidos, coloides y materia orgánica del agua residual, son precedentes de los tratamientos secundarios y estos no remueven microorganismos ni material soluble. Si las aguas residuales han sido previamente tratadas mediante tratamientos preliminares y primarios (físicos o físico-químicos) y no se ha logrado disminuir una proporción notable de contaminación orgánica, es necesario someter estas aguas a tratamientos donde la acción de los microorganismos transforman la materia orgánica en material estable e inofensivo a las fuentes que las aceptan.

1.4.3 Tratamientos secundarios

Está fundamentalmente orientado a la eliminación de los sólidos en suspensión y de los compuestos orgánicos biodegradables. Aunque a menudo se incluye la desinfección como parte del tratamiento secundario. Se define el tratamiento secundario convencional como la combinación de diferentes procesos normalmente empleados para la eliminación de estos constituyentes, e incluye el tratamiento biológico con fangos activados, reactores de lecho fijo, los sistemas de lagunaje y la sedimentación.

1.4.4 Tratamientos terciarios

Estos tratamientos se ocupan de obtener una calidad excelente en el efluente, es por ello se usan en casos especiales, estas aguas pueden ser utilizadas en gran variedad de fines entre los que se encuentra la reutilización. Es el nivel de tratamiento necesario para la eliminación de constituyentes de las aguas residuales que merecen particular atención como nutriente, 35

compuestos tóxicos, excesos de materia orgánica o de sólidos suspendidos, iones y sólidos disueltos.

La elección de la tecnología más conveniente depende de numerosos factores, como el colorante utilizado, la cantidad y variedad de contaminantes del agua, el caudal vertido, el régimen de producción. En cualquier caso, es absolutamente básico, para garantizar el éxito en la elección de la tecnología y en el diseño del tratamiento, realizar una completa caracterización del vertido. Algunas técnicas químicas y físicas que pueden ser utilizadas para tratar aguas residuales textiles, aparecen en las Tablas 1.1 y 1.2 respectivamente.

Tabla 1.1. Métodos químicos para tratar aguas residuales textiles.

Métodos químicos	Características	Ventajas	Desventajas
Fotoquímicos	Degradación de colorantes por tratamiento con luz ultra violeta (U.V), en presencia de H ₂ O ₂ .	Oxidación del material orgánico. Se obtiene también la reducción de olores.	Altos costos.
Destrucción electroquímica	Destrucción de colorantes por tratamientos electroquímicos.	No consumo de químicos, no producción de lodos.	Altos costos.
Ozonización	Destrucción de las moléculas de colorante en base a la elevada capacidad oxidante del ozono.	La reacción de oxidación es rápida, se pueden tratar altos caudales, no se generan residuos, ni lodos y se obtiene un efluente incoloro y con baja DQO.	Generación de compuestos tóxicos.
Procesos Fenton	Uso de combinación de peróxido de hidrógeno, catalizadores, presión y temperaturas específicas.	Se obtienen productos con baja toxicidad	Pueden producirse floculantes no deseados.
Intercambio iónico	Separación basada en la transferencia de materia fluido-sólido, involucra la transferencia de uno o más iones de la fase fluida al sólido por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga.	Es posible la eliminación de metales a muy bajas concentraciones; presentan alta selectividad; es posible la recuperación de los metales por electrólisis.	La presencia de Ca, Na y Mg disminuye su rendimiento debido a que pueden saturar la resina; los materiales orgánicos pueden envenenar la resina; la solución contaminada debe ser previamente tratada para eliminar los materiales en suspensión.

Tabla 1.2. Métodos físicos para tratar aguas residuales textiles.

Métodos físicos	Características	Ventajas	Desventajas
Tecnología de membranas	Permite una separación efectiva de las moléculas de colorante y otros compuestos de tamaño mayor al del poro de la membrana seleccionada.	Altos niveles de eliminación; es un proceso fácilmente automatizado; no hay cambio en la composición química de las aguas residuales; la recuperación de metales pesados es posible.	Mediana selectividad y tolerancia a cambios de pH; bajo tiempo de vida con soluciones corrosivas; requiere de presiones muy altas para su funcionamiento; alto costo por reemplazar la membrana.
Coagulación	Remoción de colorantes por la adición de sulfato ferroso, y cloruro férrico.	Facilita la eliminación de colorantes por decantación.	Baja remoción de colorantes ácidos, altos costos.
Adsorción	Decoloración por adsorción e intercambio iónico con el colorante.	Altamente efectivo a muy bajas concentraciones de metal; fácil de operar; el adsorbente puede ser regenerado.	La capacidad de adsorción es altamente dependiente del pH; es necesario eliminar los materiales en suspensión antes de que el efluente sea tratado.

1.5 Adsorción

La adsorción es un proceso de separación mediante el cual ciertos componentes de una fase fluida (líquida o gaseosa) son transferidos hacia un sustrato sólido, quedando física o químicamente enlazados en la superficie del adsorbente. Debido a la gran afinidad del sorbente por las especies del sorbato, éste último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido. La afinidad del sorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida (Ojeda, 2011).

La adsorción puede ser de dos tipos, química o física. La principal diferencia entre estas dos, es la naturaleza del enlace que se forma entre la molécula adsorbida y la superficie del adsorbente.

La adsorción física está causada principalmente por fuerzas de Van der Waals y electrostáticas, dándose éstas entre las moléculas del adsorbato y los átomos que componen la superficie del adsorbente. Estos adsorbentes están caracterizados principalmente por las propiedades de la superficie, como su área superficial y su polaridad. El ión es adsorbido por el sólido

dependiendo de la carga relativa entre ambos. Este proceso puede ser lento o rápido, dependiendo de la composición del adsorbente, del adsorbato y de la temperatura.

La adsorción química o quimiadsorción es debida a fuerzas de naturaleza química y es un proceso que depende de la temperatura, de las características del sólido y la concentración de la especie a adsorber.

Los dos tipos de adsorción no tienen por qué darse de forma independiente; así, en los sistemas naturales es frecuente que ambos se den en la misma superficie sólida (Dionisio, 2012).

1.6 Biosorción

El término biosorción, se ha empleado para describir el fenómeno de captación pasiva, de sustancias contaminantes, basado en la propiedad que ciertos tipos de biomasas inactivas o muertas poseen para enlazar y acumular diferentes tipos de contaminantes, dicha acumulación no ocurre por mecanismos metabólicos (Ramos, 2010).

Como todo proceso se manifiestan ventajas y desventajas. Las primeras asociadas a que no necesita de nutrientes, ni productos metabólicos, no hay inconveniente con la toxicidad; rápida y eficiente la remoción de metales y compuestos orgánicos; los metales y otras sustancias pueden ser recuperados.

Como desventajas se reconocen la rápida saturación, la necesidad de regeneración del biosorbente y que siempre es dependiente del pH.

1.6.1 Mecanismos de biosorción

La complejidad que las estructuras biosorbentes presentan, implica que existan diferentes maneras de que los contaminantes sean capturados. Los mecanismos de biosorción son variados y dependen en cada caso de la sustancia a ser retenida y del material sorbente. En muchas ocasiones no son fáciles de explicar los mecanismos que tienen lugar en un proceso de biosorción. El proceso ocurre hasta que se alcanza el equilibrio.

La retención de las sustancias en la superficie del biosorbente, puede darse mediante la interacción de la sustancia con grupos funcionales como carboxilos, hidroxilos y fosfatos.

También ocurren procesos de difusión. Son mecanismos de cinética rápida, que no presentan alta dependencia en la temperatura(Ramos, 2010).

Los mecanismos de adsorción implican enlaces químicos e intercambio iónico. Pueden ser explicados por la presencia de distintas interacciones tales como la formación de complejos / quelatos, intercambio iónico debido a la ionización de superficie y enlaces de hidrógeno. Algunos de los cambios estructurales en los colorantes y el adsorbente ocurren durante la adsorción.

Los colorantes reactivos, por ejemplo, se adsorben a sustratos por una reacción química que forma un enlace covalente entre la molécula de colorante y la de la fibra en el caso de materiales lignocelulósicos. Así, el colorante se convierte en una parte de la fibra y es mucho menos probable que sea eliminado en comparación con los colorantes que se adhieren por adsorción.

Los grupos funcionales presentes en la superficie de los componentes de los materiales lignocelulósicos desempeñan un rol fundamental en el proceso de sorción. La ionización o protonización de los grupos funcionales está en función de su valor de pka y del pH del medio(Romina, 2011).

1.6.2 Factores que afectan el proceso de biosorción

El proceso de biosorción se ve influenciado por diferentes factores como la temperatura, tiempo de contacto, el pH, la fuerza iónica , la concentración del adsorbente y del adsorbato, la superficie específica entre otros (Fonseca and Tovar, 2008).

- Influencia de la temperatura

El efecto de la temperatura sobre la biosorción depende del calor de adsorción (cambio de entalpía). Generalmente, cuando la adsorción es de tipo físico, el calor de adsorción es negativo, lo que indica que la reacción es exotérmica y se favorece a bajas temperaturas. Por el contrario, cuando la adsorción es de tipo químico, el calor de adsorción es positivo, indicando que el proceso es endotérmico y se ve favorecido por altas temperaturas (Coca, 2015),(Khalid and Ahmad, 2015) y (Bhattacharya et al., 2012).

- Influencia del tiempo de contacto.

La cinética de biosorción es un proceso que depende del tiempo, en el cual se observa que la eficiencia en la remoción del contaminante aumenta al incrementar el tiempo de contacto hasta alcanzar el equilibrio (Martínez, 2012).

- Influencia del pH

El valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la biosorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos (Das and Baneree, 2014). Así, mientras que la biosorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4,5, la adsorción de aniones prefiere un valor bajo de pH, entre 1,5 y 4 (Dionisio, 2012).

- Influencia de la fuerza iónica

La fuerza iónica de la solución determina la intensidad de la adsorción, ya que la adsorción relativa es proporcionalmente más intensa en el caso de soluciones diluidas que concentradas. La adsorción depende de las concentraciones respectivas del catión en el adsorbente y el líquido. Cuando se incrementa la fuerza iónica de la solución, la capa difusa se comprime y el potencial eléctrico decae más rápidamente con la distancia a la superficie (Cruz, 2012).

- Influencia de la concentración del adsorbente y del adsorbato

Tanto la concentración del adsorbato como la cantidad del adsorbente influyen de manera directa en la eficacia de la adsorción. Un aumento en la cantidad del adsorbente o la biomasa empleada para eliminar cualquier tipo de contaminante provoca un aumento en la eficacia de la eliminación, ya que el adsorbente ofrece más poros si es un material poroso o en general más superficie de contacto (Ojeda, 2011).

- Influencia de la superficie específica.

En términos generales y dado que la adsorción es un fenómeno superficial, cuanto mayor es la superficie tanto mayor es su grado de adsorción (González et al., 2011). Es por esto que los adsorbentes utilizados (carbón activado, resinas sintéticas, zeolitas, etc.) son sólidos muy porosos con un gran desarrollo superficial, que llega a sobrepasar los 1 000 m²/g en algunos carbones activados. Debido a la relación entre la superficie y el grado de adsorción, la superficie específica de los adsorbentes se calcula a partir de medidas de adsorción, sea en fase gaseosa o líquida (Húmpola, 2013).

1.6.3 Biosorbentes

El elevado coste de los tratamientos convencionales para la eliminación de contaminantes ha motivado a gran número de investigadores a la búsqueda de nuevos materiales de bajo costo para hacer más rentables los procesos, se investiga la viabilidad de emplear biosorbentes de origen biológico, formados por una biomasa de origen microbiano compuesta principalmente por algas, bacterias, hongos y levaduras(Ojeda, 2011).

Se conocen una gran cantidad de biosorbentes de bajo costo, que son efectivos para la separación de contaminantes de efluentes industriales, (Vargas and Perez, 2018) resume que:

Las fuentes hídricas contaminadas con efluentes textiles pueden ser tratadas con algunos residuos agroindustriales que presenten la capacidad de adsorción. Se realiza una investigación para encontrar las condiciones que permitan una remoción eficiente del colorante azul de metileno sobre cascarilla de arroz mediante el diseño estadístico de experimentos. Como resultado obtuvieron una remoción máxima del 99 %, a pH 9.0, con buen ajuste a los modelos estadísticos (R^2 de 0,92), determinando que la cascarilla de arroz se perfila como un buen adsorbente de colorantes catiónicos. De igual forma, también utilizaron la cascarilla de arroz para la remoción de colorantes, en este caso, del colorante rojo básico 46 (RB46), obteniendo una remoción del 91 % a pH 8.0. En consecuencia, concluyeron que éste residuo se proyecta como un material promisorio para el escalado de esta estrategia de tratamiento de efluentes industriales. De modo similar, para la remoción de cromo presente en las aguas resultantes de la curtición, evaluaron la cascarilla de arroz, como ceniza y carbón activado con ácido fosfórico e hidróxido de sodio como agentes activantes. Realizaron calcinación de la cascarilla de arroz, activación química, caracterización, pruebas de adsorción y absorción atómica. En definitiva, obtuvieron que el carbón activado a una temperatura de 60 °C, un tiempo de activación de 30 minutos y una concentración de la solución de 1 % p/p de NaOH presenta la mayor remoción de cromo expresada en un 72,8 %, comparado con la cascarilla de arroz activada con H_3PO_4 que fue del 54,5 % y la ceniza de cascarilla de arroz con un 49,2 %.

En relación con los residuos capaces de clarificar efluentes textiles, la caracterización química de la superficie del material adsorbente permite establecer su capacidad para retener ciertos contaminantes iónicos. De acuerdo con esto, se han utilizado residuos agrícolas, como la cascarilla de arroz y corteza de coco para remoción del colorante catiónico rojo básico 46 (RB46) y del colorante aniónico rojo 40 (R40), determinando inicialmente el punto de carga cero (PZC) y el punto isoelectrico (IEP) de estos residuos, para establecer la distribución de cargas sobre su superficie. De donde ha resultado, una remoción del 93 % a un pH >5,0 del colorante 46 (RB46) y un 73 % a un pH de 2,0 del colorante 40 (R40). Resaltan que el establecimiento de las mejores condiciones para la adsorción de colorantes iónicos en solución, es posible a partir de la determinación del PZC y IEP.

Otros residuos agroindustriales utilizados para la remoción de colorantes, son el bagazo de caña y el rastrojo de maíz, sin embargo, en algunos casos, estos residuos son modificados

químicamente para aumentar su eficiencia en el proceso. Se modifica químicamente el bagazo de caña de azúcar y el rastrojo de maíz mediante el uso de H_2SO_4 , HCl y H_3PO_4 , y posteriormente fueron probados en la remoción de azul de metileno en un medio acuoso. Como resultado obtuvieron que éstos residuos son adsorbentes utilizándolos con H_3PO_4 al 80 %, debido a que remueven un 98.6 % en comparación con materiales sin modificar, que tienen un 92 % de remoción. Finalmente establecieron que, los materiales modificados poseen una adsorción mayor al a del carbón activado (60,8 % remoción).

1.7 Cinética de Adsorción

La cinética de la adsorción describe la velocidad de atrapamiento del adsorbato, lo cual controla el tiempo de residencia de éste en la interfase sólido-disolución, su conocimiento permite predecir la velocidad a la cual el contaminante se remueve del efluente tratado. La cinética de la bioadsorción indica la evolución de cada una de las etapas por las que se lleva a cabo y cuál de ellas es la que controla el proceso: reacción química, difusión y/o transferencia de masa (Garcés and Coavas, 2012). Se determinan por experimentación y no pueden ser inferidas en ningún caso. Asimismo, se emplean para poder seleccionar los parámetros de operación necesarios en el diseño de sistemas de tratamiento para efluentes industriales (Campos, 2016).

El principal interés de la cinética de bioadsorción es la manipulación de los datos experimentales que representen el mejor modelo cinético. El estudio, análisis, diseño, operación y control cinético es de amplio uso para la determinación del modelo cinético a fin de explicar el mecanismo de eliminación de contaminantes en el medio ambiente.

Un buen modelo matemático se convierte en una herramienta muy importante ya que permite describir el comportamiento para un determinado biosorbente. Para ello, el modelo debe incorporar parámetros dinámicos que incluyan los aspectos que controlan la velocidad del proceso. Hay cuatro tipos de mecanismos de control de la velocidad: transferencia total externa o difusión en la película, difusión en los poros, difusión superficial y reacciones químicas intrínsecas. Puesto que la difusión en la fase líquida se puede acelerar fácilmente por la agitación, no se considera la etapa controlante de la velocidad. Los modelos basados en considerar la transferencia total como la etapa controlante de la velocidad también han sido utilizados por algunos investigadores.

En la literatura se reportan varios modelos que describen el comportamiento cinético de procesos de adsorción, tales como pseudo primer orden (Figuroa et al., 2014), pseudo

segundo orden (Matus et al., 2011), pseudo-primer orden modificado y pseudo-segundo orden modificado (Campos, 2016), difusión intraparticular (Ronda, 2016) y Elovich (Vasco and Betancur, 2014).

1.8 Diseño experimental del proceso

El diseño estadístico de experimentos contempla una amplia variedad de estrategias experimentales que son óptimas para generar la información que se busca. Es necesario conocer qué variables influyen significativamente en el sistema y cómo afectan, una de estas estrategias es el diseño factorial completo 2^k . Éste describe los experimentos más adecuados para conocer simultáneamente qué efecto tienen k factores sobre una respuesta.

Los experimentos se planean de forma que se varían simultáneamente varios factores, pero se evita que se cambien siempre en la misma dirección, se complementan de tal modo que la información buscada se obtiene combinando las respuestas de todos ellos. Esto permite obtener la información con el mínimo número de experimentos y con la menor incertidumbre posible. El diseño de experimentos encuentra numerosas aplicaciones en el campo de la biosorción.

Los experimentos diseñados estadísticamente ofrecen al ingeniero una base válida para desarrollar un modelo empírico del sistema bajo estudio. Se deben utilizar métodos estadísticos para analizar los datos a fin que los resultados y las conclusiones sean objetivos y no de carácter apreciativo; aplicados en la forma correcta sirven para medir el error de una posible conclusión o asignar un nivel de confianza a un enunciado. Su principal ventaja es que agregan objetividad al proceso de toma de decisiones (Montgomery, 2015).

1.9 Métodos estadísticos para análisis de datos. Funciones de error

A lo largo de décadas de investigación sobre modelos matemáticos se han desarrollado varias formas de medir el error de modelo o funciones de error. Una forma simple y natural de lograrlo es calcular las diferencias a partir de pares comparables de valores observados y modelados, y sumar los valores absolutos de las diferencias. Incluso se obtiene una mejor medida del error del modelo si las diferencias son cuadradas (Hokkanen and Bhatnagar, 2017).

1.9.1 Suma de cuadrados del error

La suma de cuadrados del error (SSE) por sus siglas en inglés, es la medida más utilizada para el error de modelo, y se define como:

$$SSE = \sum_{i=1}^n (x_{i,calc} - x_{i,medida})^2 \quad \text{Ecuación 1.1}$$

Donde

$x_{i,medida}$, valores medidos

$x_{i,calc}$, valores calculados

Desde $i = 1$ hasta n , representa el número de mediciones.

Cuando la distribución de los valores en el conjunto de datos es grande, como suele ocurrir con las isotermas de adsorción que describen el comportamiento del sistema en concentraciones muy bajas y muy altas, la optimización de los parámetros del modelo minimizando el SSE tiende a llevar a un ajuste relativamente mejor con valores altos (Porter et al., 1999).

1.9.2 Error relativo promedio

En las medidas de error, como el error relativo promedio (ARE) por sus siglas en inglés, que es el cociente que se obtiene al dividir el error absoluto entre el valor matemático exacto, de esta manera, el error porcentual es el que se obtiene al multiplicar el error relativo por 100.

$$ARE = \frac{100}{n} * \sum_{i=1}^n \left| \frac{x_{i,calc} - x_{i,medida}}{x_{i,medida}} \right| \quad \text{Ecuación 1.2}$$

1.9.3 Error chi-cuadrado

El error de chi-cuadrado (χ^2), la diferencia entre el valor observado y modelado (cuadrado o no) se considera proporcional, con respecto al valor observado o modelado. Se define como:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(x_{i,calc} - x_{i,medida})^2}{x_{i,calc}} \quad \text{Ecuación 1.3}$$

El error chi-cuadrado puede desarrollarse para considerar también la complejidad del modelo.

El error chi-cuadrado reducido se define como:

$$\chi^2_{red} = \frac{1}{k} * \sum_{i=1}^n \frac{(x_{i,calc} - x_{i,medida})^2}{x_{i,calc}} \quad \text{Ecuación 1.4}$$

Donde k , denota grados de libertad.

Si el número de parámetros en un modelo lineal es p y el número de observaciones es n , entonces $k = n - p$.

Además de ajustar los parámetros, el error chi-cuadrado reducido también se puede usar para indicar si es deseable o no aumentar el número de parámetros en el modelo, lo que lleva a una

mayor complejidad del modelo. Si se utiliza este criterio, el modelo que produce un error chi-cuadrado reducido más pequeño se considera el mejor.

1.9.4 Error fraccional híbrido

El error fraccional híbrido es muy similar al error chi-cuadrado reducido, siendo el valor medido el divisor en lugar del calculado, además, generalmente se define escalada por el factor 100:

$$\text{HYBRID} = \frac{100}{k} * \sum_{i=1}^n \frac{(x_{i,\text{calc}} - x_{i,\text{medida}})^2}{x_{i,\text{medida}}} \quad \text{Ecuación 1.5}$$

1.10 Conclusiones parciales

1-En la industria textil se generan residuos industriales líquidos que poseen diferentes agentes contaminantes y cuya afectación al medio ambiente es de diversa magnitud e importancia.

2-Los efluentes textiles requieren ser tratados para eliminar o minimizar los contaminantes y obtener descargas que cumplan con las normas vigentes. Se estudia el empleo de la biosorción para la eliminación de contaminantes que se encuentran en bajas concentraciones en las disoluciones acuosas.

3-Mediante el estudio de la cinética es posible conocer el tiempo en que se realiza un proceso. Correlacionando los datos experimentales con los modelos se identifica el mecanismo que tiene lugar.

Capítulo 2. Estudios en discontinuo de remoción de DQO

La UEB No 102 “Juan Pedro Carbó Serviá” ubicada en la avenida Céspedes # 31, municipio Remedios y perteneciente a la empresa de Confecciones Fénix se dedica a producir prendas de vestir con diferentes tipos de tejido, fundamentalmente uniformes escolares y de trabajo. En los uniformes de trabajo y en confecciones que se producen para ser comercializadas en cadenas de tiendas, un tejido muy empleado es el Denim, conocido como mezclilla. Esta entidad tiene el encargo, además, realizar el lavado a todas las confeccionadas de mezclilla producidas en las distintas unidades ubicadas en la provincia y se le da el terminado, que incluye la colocación de accesorios, etiquetado, envasado y embalaje.

2.1 Descripción del proceso

El proceso se inicia con el lavado, éste consta de las etapas de desencolado, desgaste, limpieza y suavizado. En cada lavadora se introducen 120 kg de ropa, que se corresponde a un tercio de la capacidad de las mismas.

En el desencolado, es donde se rompe el acabado que posee el tejido y se disuelve en el agua el color original proveniente del índigo, ocurre por la acción del producto denominado desize A 1 200, que es una alfa amilasa, enzima termoestable que se utiliza para la remoción de encolantes y aprestos, a base de almidón y sus mezclas, por su capacidad para eliminarlos. También se utiliza el norlube P que es un lubricante, el cual previene quebraduras, arrugas y abrasión en telas celulósicas, para de esta forma minimizar la tendencia a producir ralladuras de color. La etapa tiene un tiempo de duración de aproximadamente 10 minutos, después de agregados los productos disueltos en agua, a una temperatura de 70 °C. La cantidad de productos y agua se corresponde con la masa de prendas a lavar.

Continúa con la etapa de desgaste y es provocado por una mezcla de sustancias disueltas en agua, se está empleando el softzyme NP-500, que es una preparación de celulosa neutra producida por la fermentación de hongos no patógenos y se utiliza para modificar el material celulósico. La temperatura varía entre los 35 y 55 °C, ocurre durante un tiempo de 10 minutos.

El proceso que sigue es el de limpieza, con peróxido de hidrógeno y el detergente romantic NG para remover y destruir las impurezas en las fibras, lo cual ocurre debido a los métodos oxidativos. La operación transcurre en un tiempo de 10 minutos a una temperatura de 70 °C.

La siguiente etapa es el suavizado con Softener NG concentrado, que es un suavizante catiónico soluble en agua fría, excelente para algodón, el cual confiere buena sensación al tacto y propiedades antiestáticas a las prendas. La operación tiene un tiempo de duración de 10 minutos y temperatura de 40 °C.

Entre cada uno de estos procedimientos se realizan enjuagues con abundante agua, para eliminar o reducir las sustancias químicas aportadas, por lo que los volúmenes son relativamente grandes, y sale del proceso con una alta concentración de color y otros compuestos orgánicos.

Después de terminado el lavado, las prendas pasan al hidroextractor HE-50 para eliminarle el agua que contienen las mismas, aquí se logra extraer de un 80 a un 88 % del agua que se encuentra en las prendas.

El recorrido de los residuales desde su origen, se comporta de la siguiente forma, cuando ocurre la descarga el residual va a una zanja que tiene instalada una trampa para pelusas y corre a través de un sistema de registros hasta un tanque séptico y de aquí al alcantarillado municipal. No se puede realizar la caracterización del agua residual a la salida del tanque séptico por desconocerse la ubicación de la tubería que sale de la fábrica.

En la Tabla 2.1 se muestra la cantidad de productos que se utilizan en las diferentes etapas del lavado tomando como base una carga de la lavadora.

Tabla 2.1. Relación de productos y cantidades empleadas en cada etapa.

Número	Etapas	Productos	Dosis en %	Cantidad en kg
1	Desencolado	Desize A 1 200	0,05	0,060
		Norlube P	0,02	0,025
2	Desgaste	Softzyme NP 500	0,3	0,360
3	Limpieza	Romantic NG	0,1	0,120
		peróxido de hidrógeno	1,25	1,5
4	Suavizado	Softener NG Concentrado	10	12

2.2 Materiales y equipos

2.2.1 Equipos

Para realizar el presente estudio se emplea los siguientes equipos: Molino MF10 basic, tamiz Marui, balanza analítica Boeco, pH-metro Hanna pH 213, zaranda Sartorius, estufa Binder, refrigerador LG, equipo de prueba de jarra de 6 plazas, modelo 4 000 638 para DQO.

2.2.2 Instrumentación y cristalería de laboratorio

Erlenmeyers, matraces aforados, probetas, agitadores de vidrio, goteros, embudos, beakers y buretas.

2.2.3 Reactivos

Sulfato de plata ($\text{Ag}_2 \text{SO}_4$), sulfato de hierro (II) (FeSO_4), sulfato de amonio hexahidratado ($(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), dicromato de potasio ($\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$), sulfato de mercurio (II) (Hg SO_4), hidrógeno ftalato de potasio ($\text{K H}_2 \text{C}_8 \text{O}_4$), sulfato de hierro (II) heptahidratado. ($\text{Fe SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ácido sulfúrico concentrado ($\text{H}_2\text{SO}_4 \rho = 1.84\text{g/mol}$), ferroina, sulfato de aluminio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, ácido clorhídrico 0,1 N (HCl), hidróxido de sodio 0,1 N (NaOH).

2.2.4 Agua residual

El agua producida en la industria textil se caracteriza por tener altos valores de DQO, DBO, color, turbiedad, concentración de sólidos suspendidos y pH variable de acuerdo a la etapa del proceso en donde se origine (Henaó and Ramírez, 2016). Similar comportamiento ha tenido en los últimos años la que se genera como efluente del proceso productivo, caracterizada por una coloración azul, debido a la presencia del colorante índigo, y alta carga contaminante. Existen en archivos de la entidad informes emitidos por laboratorio especializado de la empresa Geominera del Centro que evidencian lo referido.

La muestra es refrigerada a 4 °C durante el desarrollo de los experimentos, para evitar la degradación de compuestos, de acuerdo con los procedimientos estándar.

2.2.4.1 Caracterización

Se realiza en laboratorio de Residuales de la facultad Química y Farmacia teniendo en cuenta DQO, pH y CE, la Tabla 2.2 recoge los resultados.

Tabla 2.2. Parámetros químico-físicos evaluados al agua residual efluente.

Parámetros	Concentración	LMPP NC:27/2012
DQO (mg/L)	4 162,2	700
pH (u)	9	6-9
CE ($\mu\text{s/cm}$)	861	4 000

2.2.5 Material biosorbente

En este estudio se emplea el BCA, a continuación se muestran sus características.

El BCA está compuesto fundamentalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina, como principales polímeros naturales. La celulosa es el principal componente de la pared celular de todas las plantas, es insoluble en agua, solventes orgánicos y soluciones alcalinas, así como resistente al efecto de agentes oxidantes. Desde el punto de vista cuantitativo su presencia en el orden de 41 % a 44 %. Las hemicelulosas que más abundan en el bagazo son del tipo D-xilanas. Las cadenas poliméricas son cortas, se encuentra en proporción de 25 % a 27 %. La lignina es el tercer componente en importancia cuantitativa del BCA entre 20 % y 22 % y representa un conjunto de polímeros amorfos, reticulados de altos pesos moleculares y naturaleza eminentemente fenólica (Ojeda, 2011).

2.2.5.1 Preparación

El BCA se adquiere en la UEB Héctor Rodríguez en el municipio de Sagua la Grande, provincia de Villa Clara. Una vez seleccionado el que se encuentra en buen estado y en cantidad suficiente, se lleva a cabo el tratamiento preliminar de la muestra, el cual consiste en la reducción de tamaño empleando un molino MF10 BASIC, se utiliza un tamiz Marui con tamices de diámetros de 2 mm; 1 mm; 0,84 mm; 0,63 mm; 0,34 mm. Seguido de lavado sucesivo con agua corriente para eliminar impurezas y compuestos solubles adheridos a éste que pudiesen acompañar al material e interferir con posterioridad en el desarrollo de los ensayos. Tras la limpieza, el material fue secado en estufa Binder en un rango de 50 – 60 °C durante 48 h y finalmente el material es almacenado.

2.3 Método analítico

Para el seguimiento de la degradación del agua residual se realiza el ensayo de la DQO, para determinar la cantidad de oxígeno en mg/L consumido en la oxidación de las sustancias reductoras que están en el agua. Este método se corresponde con la norma cubana NC-93 -24.

De forma preliminar se preparan todas las soluciones necesarias y se conservan en las condiciones indicadas en la técnica, ver Anexo 1. En todos los casos se realizan los procedimientos que se indican en la misma.

2.4 Métodos estadísticos

2.4.1 Diseño experimental del proceso

En este trabajo se introduce el uso de un diseño factorial completo 2^3 . Se identifican variables que pueden afectar la respuesta del sistema haciendo las consideraciones que se describen seguidamente.

Una variable, tipo de tratamiento, tiene en cuenta si se realiza o no la coagulación floculación. El principal propósito de aplicar la coagulación floculación es alcanzar una alta remoción de los sólidos suspendidos totales, se toma como referencia los resultados expuestos por (Paredes, 2013) que define que el rango de pH para la coagulación óptima es de 5-7,5 y la dosis de coagulante de 100 a 300 g/m³, y (German, 2012) declara para el pH un rango de 5,5 a 8 y la dosis de hasta 200 mg/L, según el tipo de agua residual y la exigencia de calidad.

El procedimiento para la coagulación floculación se describe en el Anexo 2. Previamente se le ajusta el pH del agua residual a 7,5 con ácido clorhídrico 1N.

Concluido el procedimiento se observa lo que ocurre, al cabo del primer minuto comienzan a aparecer los primeros flóculos. Los flóculos más grandes y dispersos comienzan a sedimentar, mientras otros se mantienen en suspensión. Se separa cuidadosamente el líquido más claro, que es utilizado, como agua residual con tratamiento.

El agua residual sin tratamiento es la que se adquiere directamente del proceso.

(Crespi, 1987) plantea que los rendimientos alcanzados en la coagulación química cuando se aplica directamente sobre residuales textiles son muy variables, para la DQO en el rango de 20 a 70 % de depuración. En este caso se logra de 53,58 %, pues la DQO que se obtiene es de 2 230,08 mg/L.

Para el tiempo se consideran los resultados reportados por (Alea, 2018) al poner en contacto solución de azul de metileno con BCA y por (Manrique et al., 2017).

(Alea, 2018) estudia la influencia del tamaño de partícula en la operación de biosorción, poniendo en contacto BCA con azul de metileno en solución acuosa con rangos de valores en (0,84-1) mm, (0,63-0,84) mm y (0,35-0,63) mm. Demuestra mediante análisis estadístico que existe diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las tres variables con un

nivel de confianza del 95 %. Para partículas de menor tamaño (0,35-0,63 mm) se alcanzan las mayores remociones de color. Con esta consideración y teniendo presente que en el agua residual contiene varios compuestos se decide emplear partículas de 0,63 mm y 1 mm.

El procedimiento experimental para llevar a cabo los ensayos de adsorción se realiza en discontinuo a temperatura de 30 °C y pH de 7, 5 y 80 rpm. La respuesta es el valor de la DQO.

La Tabla 2.3 muestra la notación codificada: se asigna el valor -1 al extremo inferior del dominio experimental y el valor +1 al extremo superior.

Tabla 2.3 Factores y dominio experimental.

Factores	Dominio experimental	
	Nivel(-1)	Nivel(+1)
x ₁ : tipo de tratamiento	sin coagulación-floculación	con coagulación-floculación
x ₂ : tiempo (h)	1	2
x ₃ : tamaño de partícula (mm)	0,63	1

Se construye la matriz para el diseño de experimentos, en este caso se obtuvo de forma aleatoria por el Statgraphics Centurion XV, se presenta en la Tabla 2.4 con los resultados para los dos corridas experimentales y el valor medio.

Los primeros experimentos se preparan diluyendo el agua residual en proporción de 1/10, cómo se describe en la técnica toma coloración verde esmeralda, por lo que se desechan y se hacen los siguientes con diluciones de 1/50, los resultados se afectan por ese coeficiente para determinar los valores de DQO.

Tabla 2.4. Diseño factorial completo 2³, plan de experimentación y resultados.

Exp.	Valores codificados			DQO (mg/L)		
	x ₁	x ₂	x ₃	1ra corrida	2da corrida	media
1	+1	-1	+1	2 573,20	2 230,30	2 401,75
2	-1	+1	+1	4 849,48	4 557,58	4 703,53
3	+1	-1	-1	2 375,26	2 133,33	2 254,30
4	+1	+1	-1	2 276,29	2 424,24	2 350,27
5	+1	+1	+1	2 870,10	2 521,21	2 695,66
6	-1	-1	-1	5 245,36	4 945,45	5 095,41
7	-1	-1	+1	4 750,52	4 169,70	4 460,11
8	-1	+1	-1	6 032,11	5 430,30	5 733,71

2.4.2 Análisis de ANOVA

La Tabla ANOVA se emplea para establecer si las contribuciones de los factores operacionales y sus interacciones inducen un efecto significativo sobre la variable de respuesta evaluada (DQO). Los resultados se presentan en la Tabla 2.5, donde se observa el valor-p es inferior a 0,05 para tipo de tratamiento lo que implica que este factor tenga una influencia significativa sobre el modelo, con un nivel de confianza del 95%. Es la única variable que tiene influencia significativa entre las evaluadas. La calidad de los resultados obtenidos se evalúa teniendo en cuenta el coeficiente de correlación, con valor de 99,69 % que indica una relación de linealidad perfecta.

Tabla 2.5. ANOVA

Fuente	Suma de cuadrados	de	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-p
A:TT	1,32375E7		1	1.32375E7	301,34	0,0366
B:tiempo	202 121		1	202 121	4,60	0,2777
C:Tp	171 886		1	171 886	3,91	0,2980
AB	30 238,3		1	30 238,3	0,69	0,5591
AC	582 293		1	58 2293	13,26	0,1707
BC	4 848,17		1	4 848,17	0,11	0,7958
Error total	43 929,4		1	43 929,4		
Total (corr)	1,42728E7		7			
R ²				99,69		
R ² _{Adj}						
Error estándar				209,594		

A continuación, se realiza un análisis estadístico para conocer la forma y magnitud de cada uno de los factores.

2.4.3 Diagrama de Pareto

El análisis de Pareto se utiliza para identificar los factores que tienen un efecto significativo de forma inversa o directamente proporcional sobre la variable de respuesta. Este tipo de diagramas consiste en una serie de barras ordenadas de mayor a menor peso de impacto sobre el modelo. Los factores significativos corresponden a aquellos que sobrepasan la barra vertical. En la Figura 2.1 se observa que el tipo de tratamiento es significativo y afecta de manera inversamente proporcional la DQO, no tienen un efecto significativo en el proceso el tiempo, el tamaño de partícula y las interacciones entre los factores.

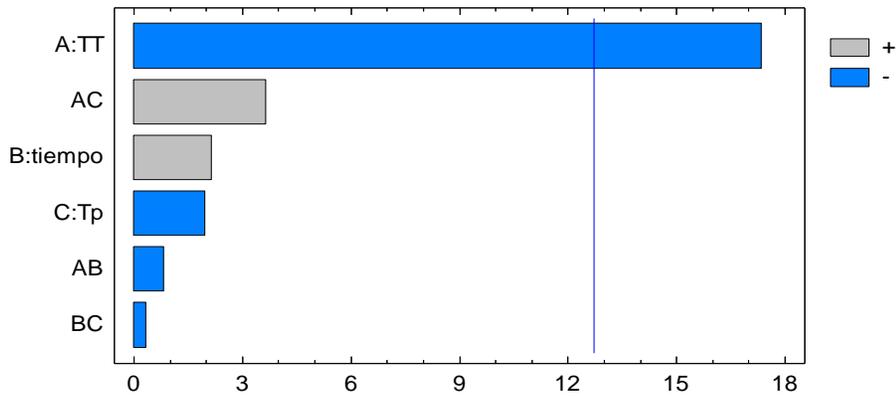


Figura 2.1. Diagrama de Pareto estandarizado para DQO.

2.4.4 Gráfica de los efectos principales

En la Figura 2.2 se presenta la gráfica de los efectos principales, que permite conocer la incidencia que tiene cada variable independiente desde el valor inferior al superior sobre la DQO. Para el tipo de tratamiento disminuye la DQO en más de 2 500 mg/L, para el tiempo se incrementa en 500 mg/L y para el tamaño de partícula se disminuye en 500 mg/L cuando ha tenido la coagulación-floculación.

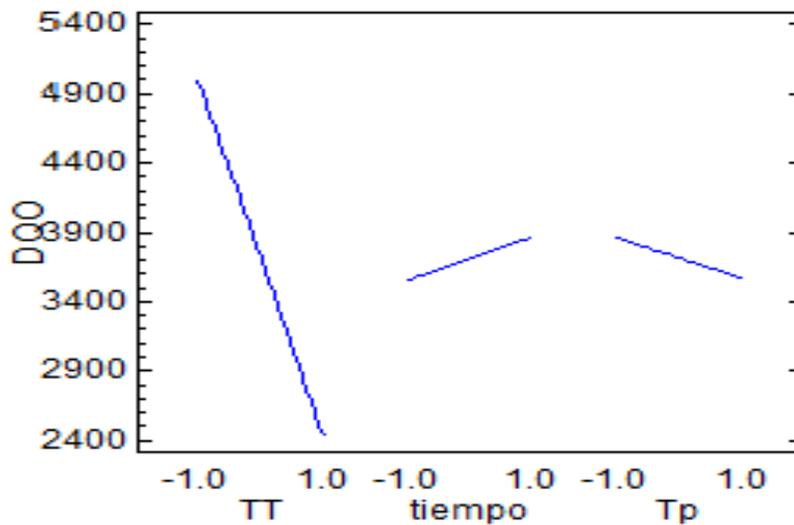


Figura 2.2. Diagrama de efectos principales para DQO.

2.4.5 Gráfico de superficie de respuesta

Los diagramas de superficie de respuesta son útiles para determinar el efecto simultáneo de dos factores sobre la variable respuesta, la Figura 2.3 muestra la superficie de respuesta para DQO como una función del tipo de tratamiento y del tiempo, se observa que disminuye la DQO cuando se realiza la coagulación-floculación, se incrementa con el tiempo, pero no de manera significativa.

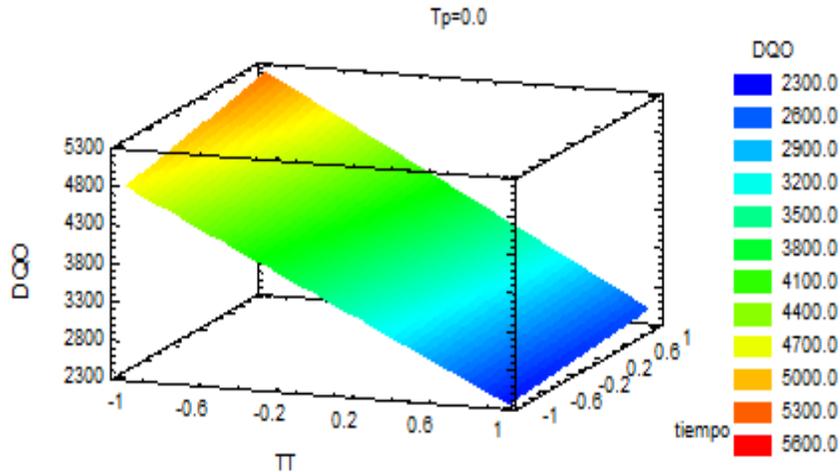


Figura 2.3. Superficie de respuesta para DQO.

2.4.6 Diagramas de cajas y bigotes

Las Figuras 2.4, 2.5 y 2.6 muestran diagramas de cajas y bigotes que presentan la distribución de los puntos por nivel hasta el valor máximo de DQO para los dos niveles de las tres variables independientes respectivamente. En tipo de tratamiento es notable la diferencia en valores y en rangos, media y mediana sea o no realizada la coagulación floculación, estando los mejores resultados con coagulación-floculación. Para el tiempo existe un rango mayor para los dos niveles, el menor valor de DQO, de media y de mediana se obtiene para una hora de contacto. En el caso del tamaño de partícula el rango, la media y la mediana son mayores para 0,63 mm; no son muy diferentes los valores de las medianas.

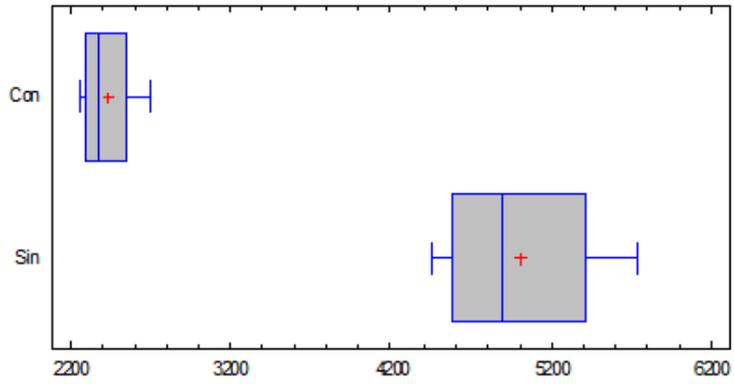


Figura 2.4. Diagrama de cajas y bigotes para tipo de tratamiento.

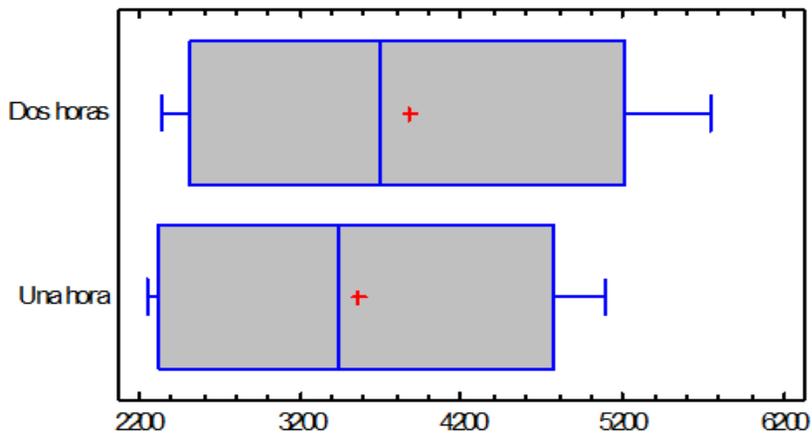


Figura 2.5. Diagrama de cajas y bigotes para tiempo.

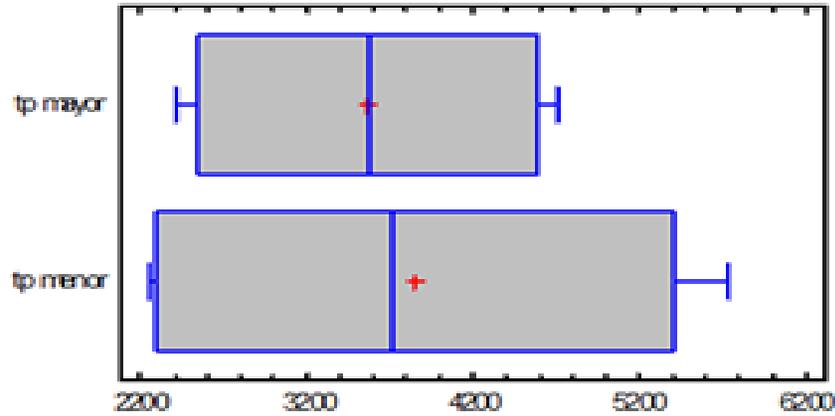


Figura 2.6. Diagrama de cajas y bigotes para tamaño de partículas.

2.4.7 Pruebas de Múltiple Rangos.

En las Figuras 2.7, 2.8 y 2.9 se representan los gráficos de medias para respuesta a partir de las tres variables independientes en los dos niveles respectivamente. Para tipo de tratamiento existe diferencia apreciable en los valores alcanzados de DQO cuando se aplica o no tratamiento, obteniéndose mejores resultados para la floculación de 2 000 mg/L a 2 800mg/L, mientras para cuando no hay se mueve de 4 600 mg/L a 5 400 mg/L. Para el tiempo existe un rango amplio para los dos niveles 1h con 2 800 mg/L y para 2h con 2 700 mg/L, pero están cercanos los valores máximos y mínimos en los dos. Para el tamaño de partícula existe un rango amplio para los dos niveles 0,63 mm con 2 700 mg/L y para 1 mm con 2 800 mg/L, pero están cercanos los valores máximos y mínimos en los dos.

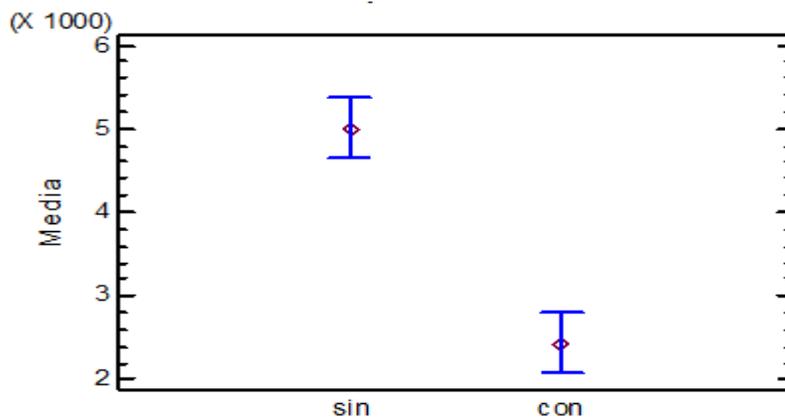


Figura 2.7. Gráfico de medias para tipo de tratamiento.

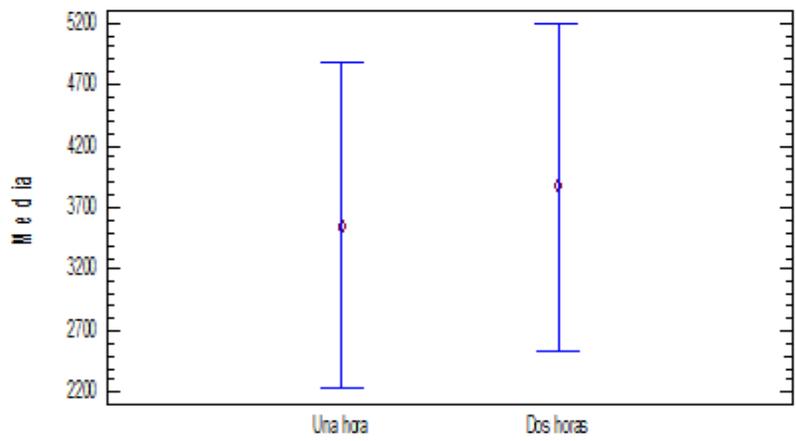


Figura 2.8. Gráfico de medias para tiempo.

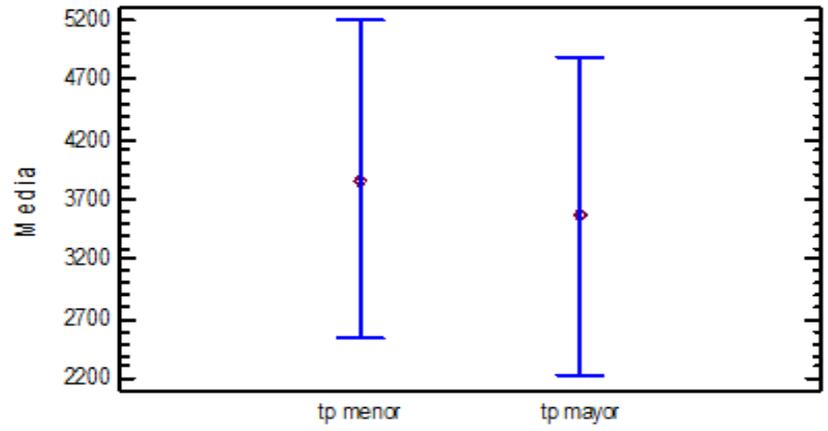


Figura 2.9. Gráfico de medias para tamaño de partículas.

Tabla 2.6. Comparación múltiple para tipo de tratamiento.

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
con	4	2 425.57	X
sin	4	4 998.19	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
sin - con	*	2 572.62	718.785

* indica una diferencia significativa.

Tabla 2.7. Comparación múltiple para tiempo

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
Una hora	4	3 552.89	X
Dos horas	4	3 870.79	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
Una hora - Dos horas		-317.9	2 649.64

* indica una diferencia significativa.

Tabla 2.8. Comparación múltiple para tamaño de partícula

	Casos	Media	Grupos Homogéneos	Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
tp mayor	4	3 565.26	X	tp menor - tp mayor		293.16	2 652.49
tp menor	4	3 858.42	X				

* indica una diferencia significativa.

2.4.8 Gráficos de barra

Las Figuras 2.10, 2.11 y 2.12 muestran los gráficos de barras para tipo de tratamiento, tiempo y tamaño de partículas.

En el caso de tipo de tratamiento, aplicando la coagulación floculación se obtienen los mejores valores de DQO. El resultado se duplica cuando no se realiza. Con las combinaciones de mayor tamaño de partícula y menor tiempo, menor tamaño de partícula y mayor tiempo, y mayor tamaño de partícula y mayor tiempo los valores son cercanos a 2 000 mg/L.

Cuando las barras se representan en función del tiempo de contacto del agua residual y biosorbente, el mejor resultado se obtiene cuando se realiza la coagulación floculación, con el nivel bajo para el tamaño de partícula la DQO es más baja. No se aprecian diferencias para los dos niveles, lo que sugiere no desechar su efecto en combinación con otras variables.

Con el tamaño de partículas conformando las barras se obtienen las DQO más bajas cuando se aplica la coagulación y es menor el tiempo de contacto sorbente-sorbato. Con los dos tamaños estudiados, no existen criterios para definir cuál es mejor, debe ser conveniente continuar su estudio e influencia unido a otras variables.

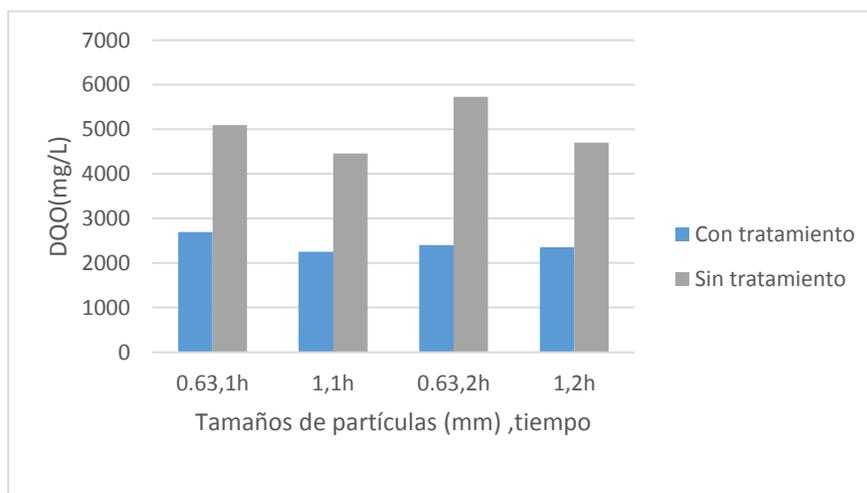


Figura 2.10. Gráfico de barras para tipo de tratamiento.

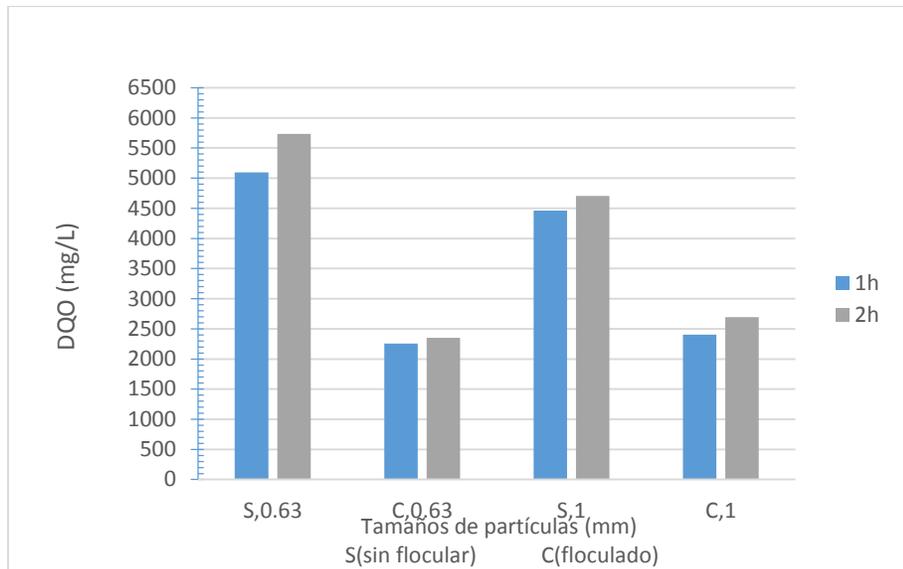


Figura 2.11. Gráfico de barras para el tiempo de contacto agua residual biosorbente.

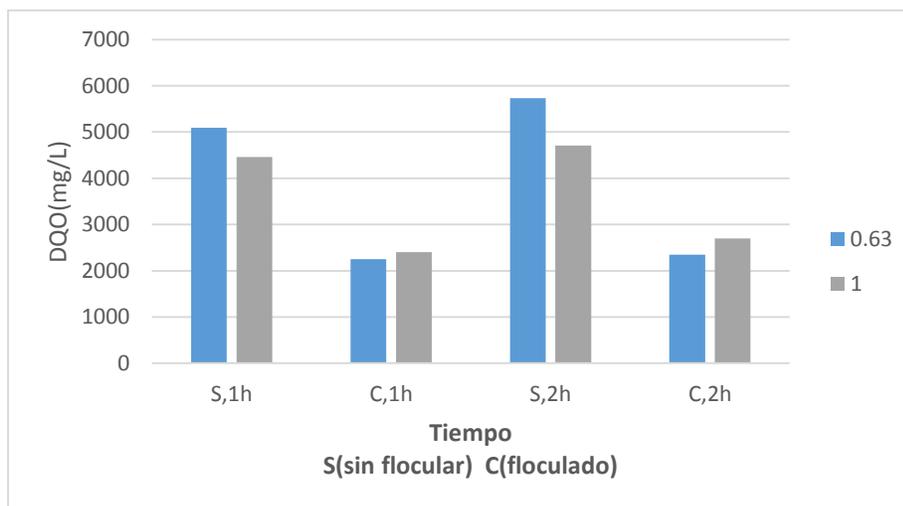


Figura 2.12. Gráfico de barras para el tamaño de partículas

2.5 Optimización

Para obtener un modelo matemático que indique la relación que existe entre la variable respuesta y las principales fuentes de variación identificadas se aplica el análisis de regresión, los valores de los coeficientes para cada variable independiente y sus interacciones aparecen en la Tabla 2.9, se conforma el modelo, se representa en la Ecuación 2.1.

Con base en el análisis estadístico se define que las condiciones óptimas para efectuar la adsorción son tiempo de 2 horas y tamaño de partícula de 1mm, lo que no coincide con los análisis anteriores.

Tabla 2.10. Resultados de DQO, optimizando modelo para coagulación floculación.

Tamaño de partícula (mm)				
Tiempo (h)	0,35 mm	0,63 mm	0,84 mm	1 mm
0,25	1 808,361	1 398,142	1 090,478	856,0675
0,5	1 861,508	1 414,03	1 078,422	822,72
0,75	1 914,654	1 429,917	1 066,365	789,3725
1	1 967,801	1 445,805	1 054,308	756,025
1,25	2 020,947	1 461,692	1 042,252	722,6775
1,5	2 074,093	1 477,58	1 030,195	689,33
1,75	2 127,24	1 493,467	1 018,138	655,9825
2	2 180,386	1 509,355	1 006,081	622,635

Las condiciones de operación de los ocho (8) ensayos se presentan en la Tabla 2.11, con los resultados obtenidos experimentalmente y los calculados por modelo (valores predichos) representado en la Ecuación 2.1. Se observa que el mejor valor de DQO fue de 648,55 mg/L para el nivel alto de tipo de tratamiento y bajos de tiempo y tamaño de partícula, es decir para cuando hay coagulación floculación, tiempo de 1 hora y tamaño de partícula de 0,63mm. Los análisis realizados en los epígrafes anteriores, para conocer la forma y magnitud de la incidencia de cada variable se corresponde con lo obtenido mediante el modelo.

Se determina el error relativo promedio para comparar resultados obtenidos experimentalmente y con los del modelo por la Ecuación 1.2, aparece en la columna del extremo derecho.

Tabla 2.11. Resultados experimentales y por modelo. Determinación de error.

Variables			Resultados		
x ₁	x ₂	x ₃	y experimental	y predicha	Errores
+1	-1	+1	2 401,75	1 239,865	0,483
-1	+1	+1	4 703,53	5 843,415	0,242
+1	-1	-1	2 254,30	648,555	0,712
+1	+1	-1	2 350,27	1 136,905	0,516
+1	+1	+1	2 695,66	1 531,275	0,431
-1	-1	-1	5 095,41	6 627,175	0,300
-1	-1	+1	4 460,11	5 060,165	0,134
-1	+1	-1	5 733,71	7 607,365	0,326
					3,148

2.6 Conclusiones parciales

1-El pretratamiento de coagulación química es útil para la remoción de los sólidos suspendidos en el agua residual, se logra eliminar el 53,58 % de la materia orgánica presente en la solución. Su efecto es significativo.

2-La influencia de las variables tiempo y tamaño de partícula no es significativa en la remoción de materia orgánica, expresada en DQO.

3-Mediante la utilización del modelo matemático se establecieron las condiciones óptimas para la adsorción que son para cuando se aplica la coagulación – floculación, tiempo de una hora y tamaño de partícula 0,63 mm.

Capítulo 3. Estudio cinético

3.1 Determinación de la cinética de biosorción

El estudio de la cinética de biosorción de la materia orgánica con BCA parte de las condiciones definidas en el resultado óptimo del diseño de experimentos: tratamiento de coagulación floculación; tamaño de partícula de 0,63 mm; pH 7,5; manteniendo la temperatura a 30 °C, agitación a 80 rpm para favorecer el contacto sorbente y adsorbato.

Se toman diferentes tiempos entre 0 a 60 min, variando el tiempo de contacto en 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20, 35 y 60 minutos. En cada ensayo se mantiene la dosis de adsorbente en 10 g/L, para lo cual se adicionan 250 mg de BCA a 25 mL de agua residual.

La DQO inicial es de 4 162,2 mg/L. Concluido el tiempo establecido para cada muestra se determina la DQO y posteriormente la capacidad de sorción en el tiempo (q_t) mediante la Ecuación 3.1.

$$q_t = \frac{(C_i - C_o) * v}{m} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

q_t : capacidad de sorción en el tiempo (mg/g)

C_i y C_o : concentración inicial y en el equilibrio (mg/L)

m : masa de biosorbente (g)

V : volumen de la solución (mL)

El efecto del tiempo de contacto en la eliminación de la carga contaminante con BCA se muestra en la Figura 3.1. La curva de tiempo de contacto muestra variaciones en el tiempo, ocurre remoción en los primeros cuatro (4) minutos cercana al 4%; se estabiliza en aproximadamente dos (2) minutos; seguida de un incremento más rápido desde seis (6) a diez (10) minutos, para comenzar una etapa de desorción rápida hasta los 20 minutos sucedida por tendencia a la estabilidad hasta los 60 minutos. Los procesos de adsorción en las interfaces líquido-sólido son frecuentemente afectados por la difusión en la capa límite o la transferencia de masa externa (Pedrozo, 2015). En los primeros minutos hay un mayor número de sitios vacantes disponibles, que van disminuyendo hasta que comienza la desorción, teniendo finalmente una saturación de los sitios activos.

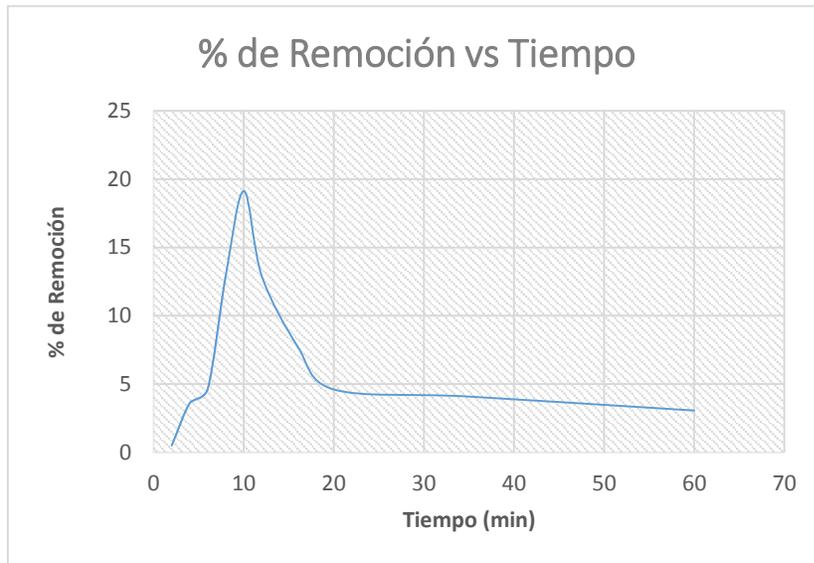


Figura 3.1. Porcentaje de remoción vs tiempo del BCA a un tamaño de partícula de 0.63 mm.

Con el fin de entender el mecanismo del proceso de adsorción, los datos experimentales de remoción de la carga contaminante se analizan utilizando modelos cinéticos. Los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden han sido aplicados para distintos sistemas de adsorción que utilizan adsorbentes tales como la biomasa microbiana, residuos agrícolas, carbones activados, entre otros. De igual forma a sucedido con difusión intraparticular y Elovich. A continuación, se describen.

3.2 Aplicación de los modelos

3.2.1 Modelo de pseudo-primer orden

El modelo cinético de pseudo-primer orden, también llamado ecuación de Lagergren, es el primer modelo experimental que, usando la capacidad de adsorción, indaga el comportamiento difusivo de la adsorción, considera que la velocidad de ocupación de los sitios de biosorción es proporcional al número de sitios no ocupados y puede ser formulado a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Ecuación 3.2

Donde

k_1 : es la constante de velocidad de pseudo-primer orden, (min^{-1})

q_t : es la capacidad de adsorción a un cierto tiempo t (mg/g)

q_e : es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)

Integrando esta ecuación entre las condiciones límites $t = 0, q_t=0$ y $t = t, q_t = q_t$, y

reagrupando términos, se obtiene:

$$\log\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -k_1 t \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Representando los valores de $\log\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right)$ frente a t , a partir de la pendiente se puede obtener el valor de la constante de velocidad k_1 , tal como se muestra en la Figura 3.2 (Dionisio, 2012).

Se ha reportado su uso por (Ramos, 2010) para evaluar la borra de Café sin ningún tratamiento fisicoquímico, como biosorbente en la remoción de los colorantes azul de metileno, verde malaquita y rojo cuarenta en soluciones acuosas;(Moreno Piraján et al., 2011) para la adsorción de fenol con monolitos de carbón activado de cáscara de Coco con grado de correlación de 98,60 %;(Murillo et al., 2011) obtiene coeficientes de correlación superiores al 94 % para diferentes concentraciones de 2,4-dinitrofenol en contacto con carbonizado de hueso bovino.



Figura 3.2. Valores experimentales y ajuste del modelo de pseudo-primer orden.

3.2.2 Modelo de pseudo-segundo orden

Este modelo fue desarrollado por Ho y McKay y dado a conocer en 1999. En él se supone que el adsorbato se adsorbe en los sitios activos de la biomasa. Las cinéticas de pseudo segundo orden son normalmente asociadas a cuando la proporción del proceso de adsorción/desorción (visto como un tipo de reacción química) controla las cinéticas de sorción globales.

Está basada en la capacidad de biosorción de la fase sólida. Este modelo es capaz de predecir el comportamiento del proceso en un amplio margen de condiciones de operación y puede ser expresado mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{s2}(q_e - q_t)^2 \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Donde:

q_e : capacidad de sorción en el equilibrio, (mg/g).

q_t : capacidad de sorción a cualquier tiempo t , (mg/g).

k_{s2} : es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden, (g/mg·min).

Integrando esta ecuación entre las condiciones límites $t = 0, q_t = 0$ y $t = t, q_t = q_t$, y

reagrupando términos, se obtiene:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Donde:

$h = k_{s2} \cdot q_e^2$ es la velocidad de sorción inicial, (mg/g·min).

Representando t/q_t frente a t , se puede obtener, a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen, los valores de q_e y k_{s2} respectivamente, se observa en la Figura 3.3(Dionisio, 2012).

Muchos investigadores han reportado su empleo a los datos experimentales obtenidos,(Martínez, 2012) se refiere a que en el 2008 evaluaron la cinética de biosorción de

verde de malaquita utilizando biomasa de *Platanus vulgaris* y reportan que el modelo cinético de pseudo segundo orden predice adecuadamente el proceso de biosorción; y que removieron rojo congo con hojas de *Azadirachta indica*, bentonita e hidrogel de quitosano, respectivamente; en su trabajo evalúa la remoción de colorante rojo congo en sistemas en lote utilizando biomasa de *Chlorella sp.*

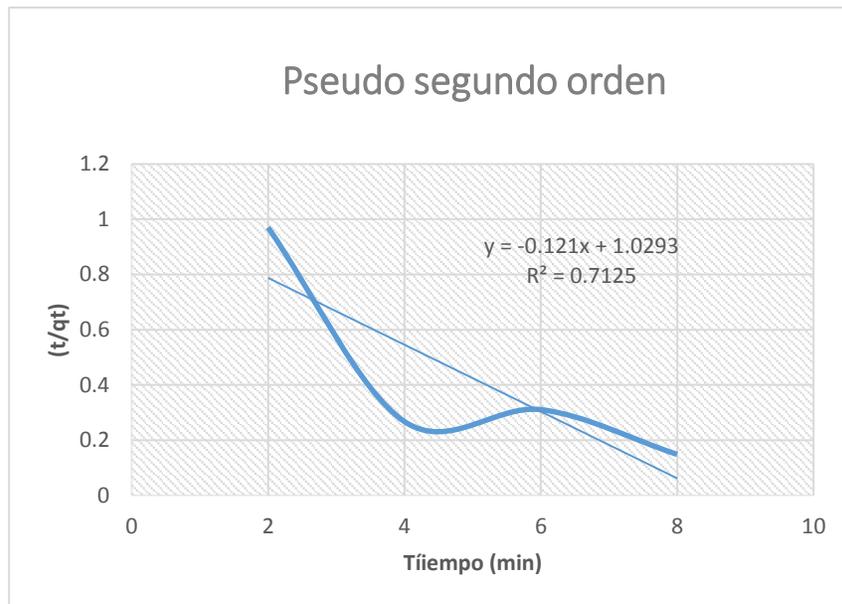


Figura 3.3 Valores experimentales y ajuste del modelo de pseudo-segundo orden.

3.2.3 Modelo de difusión intraparticular

La hipótesis sobre el mecanismo de difusión intraparticular en el interior de los poros de la partícula de adsorbente está basada en el transporte de soluto a través de la estructura interna de los poros de adsorbente y la difusión propiamente dicha en el sólido, lo que conlleva a que el adsorbente posea una estructura porosa homogénea. Weber y Morris (1963) concluyeron que, en un proceso controlado por la adsorción en los poros, la velocidad inicial es directamente proporcional a la concentración del soluto (Alomá et al., 2013).

Con base en lo anterior, la ecuación que define la difusión intraparticular viene dada por

$$q_t = k_i t^{0,5} + C \tag{Ecuación 3.6}$$

Donde:

k_i : es la constante de velocidad de difusión intraparticular, ($\text{mg} \cdot \text{g} \cdot \text{min}^{0.5}$).

C : una constante relacionada con el espesor de la capa límite.

q_t : capacidad de sorción en el tiempo (mg/g).

Representando q_t frente a $t^{0.5}$ se pueden obtener, a partir de la pendiente y la ordenada en el origen, los parámetros del modelo, representado en la Figura 3.3.

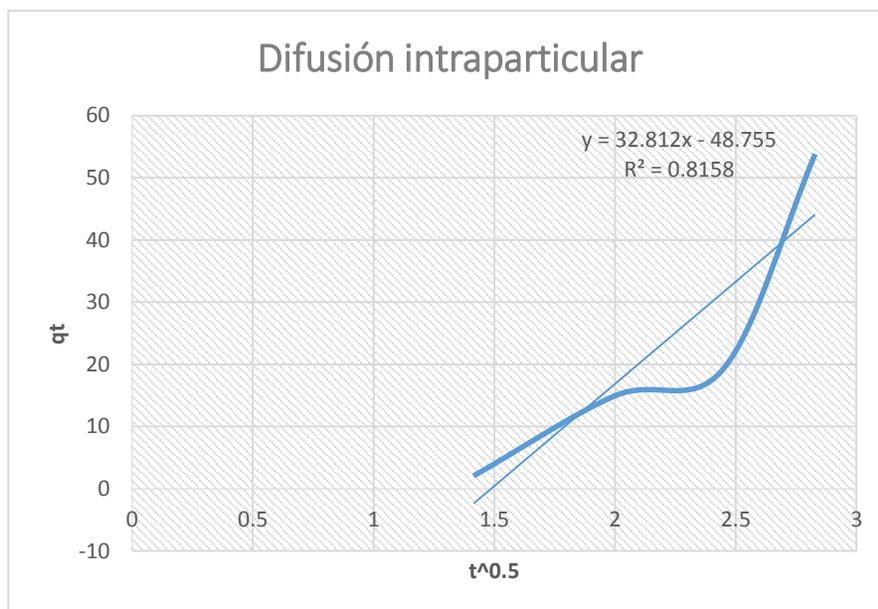


Figura 3.3. Valores experimentales y ajuste del modelo de Difusión intraparticular.

Su uso se ha reportado por (Albis and López, 2017) para la remoción de azul de metileno de soluciones acuosas utilizando cáscara de yuca modificada con ácido fosfórico; por (Pinzón-Bedoya, 2009) en estudios de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja.

3.2.4 Modelo de Elovich

La ecuación es usada para determinar la cinética de quimisorción de gases en sólidos heterogéneos, y es bastante restringida, ya que sólo describe una propiedad limitante finalmente alcanzada por la curva cinética, también ha sido usada para describir la adsorción de contaminantes en solución acuosa (Campos, 2016).

$$q_t = \frac{1}{B} \ln(1 + ABt) \quad \text{Ecuación 3.7}$$

$$\frac{dq_t}{dt} = a_B * e^{(b_E * q_t)} \quad \text{Ecuación 3.8}$$

Donde: a_B y b_E son los parámetros del modelo. El parámetro: a_B representa la velocidad de sorción inicial (mg/g min) y el parámetro b_E está relacionado con la extensión de la superficie ocupada (g/mg).

Integrando esta expresión entre las condiciones límite $t = 0, q_t = 0$ y $t = t_f, q_t = q_t$, y reagrupando términos, se obtiene:

$$q_t = \frac{1}{b_E} * \ln(1 + a_B * b_E * t) \quad \text{Ecuación 3.9}$$

Linealizada queda de la siguiente forma:

$$q_t = \frac{1}{b_E} * \ln(a_B * b_E) + \frac{1}{b_E} * \ln(t) \quad \text{Ecuación 3.10}$$

Representando q_t vs $\ln(t)$, se puede obtener a partir de la pendiente el valor de b_E y de la ordenada en el origen $\ln(a_B * b_E)$ (Ronda, 2016).

Ha sido aplicado este modelo por (Alea, 2018) estudia la remoción del colorante azul de metileno, en medio acuoso con bagazo de caña de azúcar (BCA), residuos agrícolas de la cosecha de sorgo (RAS) y mezclas de ambos componentes.

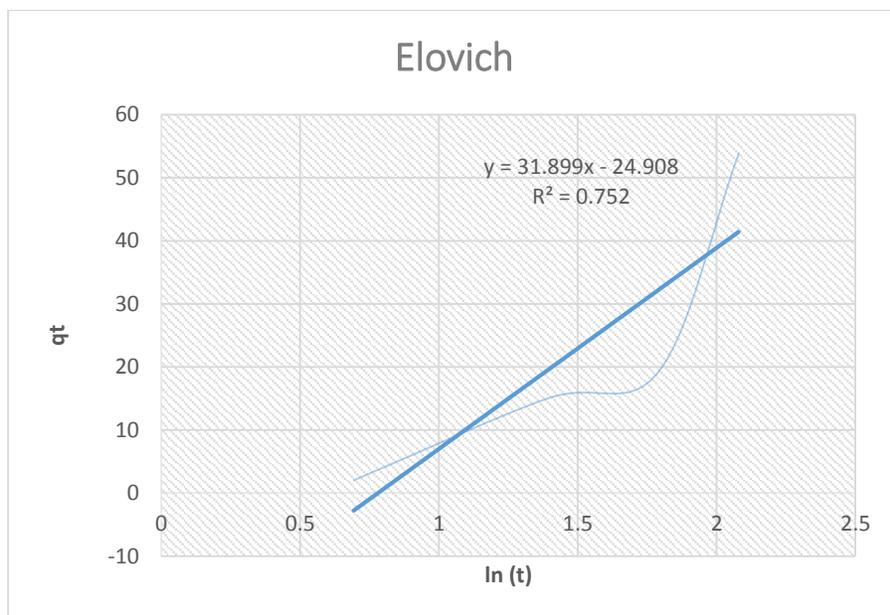


Figura 3.4. Valores experimentales y ajuste del modelo de Elovich.

3.3 Discusión de los resultados

En la Tabla 3.1 se recogen los valores de los parámetros de los modelos analizados. Se observa que para los cuatro modelos el ajuste de la curva es significativo, considerando el criterio sobre coeficiente de correlación, consultado en , aparecen en orden decreciente 81,58 % para Weber-Morris, 79,01% para Pseudo primer orden, 75,20 % para Elovich y 71,25 % Pseudo segundo orden.

Por el modelo de pseudo segundo orden se obtiene que la velocidad de sorción inicial, es de 88,7925 mg/g.min, lo que demuestra que el proceso de biosorción es considerablemente rápido.

En la bibliografía consultada y en la referenciada solamente aparecen investigaciones que describen estudios cinéticos para colorantes, metales y productos químicos. La diversidad de productos presentes en el agua puede ser un problema complejo, debido a la gran variedad de compuestos y niveles de concentración posibles, lo que puede afectar la afinidad entre el biosorbente y estos. En el criterio de la autora lo descrito anteriormente puede incidir en que los coeficientes de correlación no presenten un ajuste superior.

Tabla 3.1. Parámetros cinéticos de los modelos analizados.

Material	Modelos cinéticos	R ²	K ₁ (1/min)	K ₂ = $\frac{g}{mg*min}$	ln(a _B * b _E)	K ₂ = $\frac{g}{mg*min^{0,5}}$
BCA	Pseudo primer orden	0,7901	0,07	-	-	-
	Pseudo segundo orden	0,7125	-	0,014	-	-
	Elovich	0,752	-	-	1,94	-
	Weber-Morris	0,8158	-	-	-	0,03

En la Tabla 3.2 se presentan los errores determinados por suma de cuadrado del error y error relativo promedio.

Tabla 3.2 Resultados de la determinación de errores.

Modelo	SSE	ARE
Pseudo-primero orden	529,319	135,623
Pseudo-segundo orden	8 190,068	802,201
Elovich	4 173,996	607,995
Difusión Intraparticular	2 450,583	109,259

De los valores para el error obtenido por SSE se puede apreciar que el menor se corresponde para el modelo de pseudo primer orden y por ARE pertenece al modelo de difusión intraparticular.

3.4 Conclusiones parciales

1-Se remueve 19,13% de la materia orgánica a los 10 minutos, seguidamente disminuyen los por ciento de remoción, lo que puede estar dado porque la mezcla de productos presentes compiten por los sitios activos y dificulta la adsorción.

2-El estudio de la cinética de biosorción indica que el modelo de Weber-Morris con coeficiente de correlación de 81,58 % para el BCA en contacto con el agua residual es el que presenta mejor ajuste.

Conclusiones

1-Se logra una adecuada eficiencia en la remoción de la carga contaminante aplicando biosorción con bagazo de caña de azúcar posterior a coagulación floculación, con 53,58 %, en agua residual textil, a nivel de laboratorio en sistemas discontinuos.

2-Las condiciones óptimas de remoción de carga contaminante, en aguas residuales se alcanzan cuando se aplica un tratamiento de coagulación –floculación y biosorción con bagazo de caña de azúcar para tiempos de contacto de una hora y partículas de 0,63 mm. Se corresponde obtenido a nivel de laboratorio con el modelo matemático.

3-El modelo de Weber-Morris es el que mejor ajusta la cinética del proceso de remoción de DQO con bagazo de caña de azúcar como biosorbente.

Recomendaciones

- Continuar los estudios de remoción de carga contaminante en aguas industriales textiles, en las condiciones óptimas de trabajo en sistema continuo.
- Probar la efectividad del bagazo de caña de azúcar variando las condiciones de trabajo, considerando como variable independiente el pH.

Bibliografía

1. *Coeficiente de correlación, que es y para que sirve?* [Online]. Available: [https:// platzi, com / tutoriales / 1269 - probabilidad - estadística / 2308- coeficiente -de-correlación - que -es -y -para -que -sirve/](https://platzi.com/tutoriales/1269-probabilidad-estadística/2308-coeficiente-de-correlación-que-es-y-para-que-sirve/) (accessed 10/6/2019) [Accessed].
2. ALBIS, A. & LÓPEZ, A. 2017. Remoción de azul de metileno de soluciones acuosas utilizando cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) modificada con ácido fosfórico.”.
3. ALEA, Y. R. 2018. *Estudio de diferentes materiales biosorbentes para la remoción de azul de metileno en medio acuoso.*, Universidad Central "Martha Abreu" de las Villas.
4. ALOMÁ, I., RODRÍGUEZ, I., BLÁZQUEZ, G. & CALERO, M. 2013. Biosorption of Cr6+ from aqueous solution by sugarcane bagasse. 12.
5. BHATTACHARYA, P., DAS, P. & CHOWDHURY, S. 2012. Desalination and water treatment biosorption of congo red and Indigo carmine by nonviable biomass of a new dietzia strain isolated from the effluent of a textile industry.
6. BRAÑEZ SÁNCHEZ, M., GUTIÉRREZ, R., PÉREZ, R., URIBE, C. & VALLE, P. 2018. Contaminación de los ambientes acuáticos generados por la industria textil.
7. CAMPOS, J. L. 2016. *Evaluación de la capacidad del MIL-101(Cr) para la remoción de Ni (II) y Co (II) en solución acuosa.* Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas.
8. CITMA 2017. Enfrentamiento al Cambio Climático en la República de Cuba. Tarea Vida.
9. COCA, Y. 2015. *Remoción de azul de metileno en medio acuoso utilizando residuos agrícolas de sorgo (RAS).* Universidad Marta Abreu de las Villas.
10. CORTINA, C. F. & MÁRQUEZ, R. 2008. *Alternativa de tratamiento de aguas residuales de la industria textil.*
11. CRESPI, M. 1987. Industria textil: Depuración biológica o fisicoquímica.
12. CRUZ, G. E. 2012. *Eliminación de cadmio (II) en agua mediante el uso de biomasa de pomelo (*Citrus paradisi* L.) en estado natural y protonado: Isotermas y cinética de adsorción.*, Universidad Politécnica de Cartagena.
13. DAS, P. & BANEREE, P. 2014. Mathematical modelling and optimization of synthetic textile dye removal using soil composites as highly competent liner material. 12.
14. DIONISIO, E. 2012. *Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción.* Tesis Doctoral, Universidad de Granada
15. ENCINAS, M. D. 2011. *Medio Ambiente y Contamianción. Principios Básicos*, México.

16. FIGUEROA, D., MORENO, A. & HORMAZA, A. 2014. Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz.
17. FONSECA, D. M. M. & TOVAR, K. J. R. 2008. Determinación de la capacidad de remoción de cadmio, plomo y níquel por hongos de la podredumbre blanca inmovilizados. 1, 104.
18. GARCÉS, L. E. & COAVAS, S. C. 2012. *Evaluación de la capacidad de adsorción en la cáscara de naranja (Citrus sinensis) modificada con quitosano para la remoción de cr (vi) en aguas residuales*. Tesis Doctoral, Universidad de Cartagena.
19. GARCÉS, L. F. & PEÑUELA, G. A. 2017. Tratamiento de las aguas residuales de una industria textil utilizando colector solar.
20. GERMAN, C. 2012. Ingeniería de las aguas residuales.
21. GONZÁLEZ, Y., RODRIGUEZ, I., GUIBAL, E., CALERO, M. & LARA, M. 2011. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by Sargassum muticum brown alga. Application of statistical design for process optimization. 10.
22. HENAO, N. & RAMÍREZ, S. 2016. *Tratamiento de aguas residuales del sector textil mediante proceso acoplado electro-coagulación-electro-oxidación*.
23. HOKKANEN, S. & BHATNAGAR, A. 2017. *Comparison of adsorption equilibrium models and error functions for the study of sulfate removal by calcium hydroxypatite microfibrillated cellulose composite*.
24. HÚMPOLA, P. D. 2013. *Estudio de la adsorción de compuestos biorrefractarios en soluciones acuosas*. Universidad Nacional del Litoral.
25. ISCH, E. 2011. *Contaminación de las aguas y políticas para enfrentarla*.
26. KHALID, K. & AHMAD, M. 2015. Acid Blue 25 adsorption onto phosphoric acid treated rubber leaf powder. 8.
27. LÓPEZ, T. D. J. R., FIALLO, H. R. & MOSQUEDA, A. M. 2016. Caracterización de las aguas residuales generadas en una industria textil cubana. 4, 43-49.
28. MANRIQUE, L., LAGUNA, E. J., OSORIO, E. A., SERNA, E. A. & TORRES, R. A. 2017. Tratamiento de aguas contaminadas con colorantes mediante fotocátalisis con TiO₂ usando luz artificial y solar.
29. MARTÍNEZ, A. 2012. *Biosorción del colorante rojo congo en sistemas en lote utilizando biomasa de chlorella sp*. Universidad Autónoma de Nuevo León.
30. MATUS, I., PANIAGUA, L. & BENAVENTE, M. 2011. Estudio de la cinética de adsorción de Cu y Hg a partir de soluciones binarias usando quitosano.
31. MONTGOMERY, D. 2015. *Diseño y análisis de experimentos*.

32. MORENO PIRAJÁN, J. C., GIRALDO, L. & GONZALEZ, J. F. 2011. Adsorption of phenol in aqueous solutions using activated carbon monoliths of Coco shell: adsorption isotherms and kinetics.
33. MURILLO, Y. S., GIRALDO, L. & MORENO, J. C. 2011. Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría uv-vis.
34. NC-27-2012 *Vertimiento de aguas residuales a las aguas terrestres y al alcantarillado. Especificaciones* .
35. OJEDA, J. R. 2011. *Remoción de color en aguas residuales industriales por biosorción con residuos agrícolas e industriales*. Universidad Central Marta Abreu de las Villas.
36. PAREDES, M. C. 2013. *Diseño de la planta de tratamiento para aguas residuales de lavandería y tintorería Jav- Tex del cantón polileo*.
37. PEDROZO 2015. Remoción de índigo carmín a partir de carbón activado obtenido de neumáticos usados.
38. PINZÓN-BEDOYA, M. L. 2009. Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr(III) usando cáscara de naranja.
39. PORTER, J. F., MCKAY, G. & CHOI, K. H. 1999. The prediction of sorption from a binary mixture of acidic dyes using single and mixed isotherms variants of the ideal adsorbed solute theory.
40. QUINTERO, L. 2009. Technologies for the decolorization of dyes: indigo and indigo carmine.
41. RAMOS, J. M. 2010. *Estudio del proceso de biosorción de colorantes sobre borra (cuncho) de café*. Tesis de Maestría, Universidad de Colombia.
42. ROMINA, C. 2011. *Remoción de azul de metileno en agua empleando bagazo de Agave salmiana como biosorbente*.
43. RONDA, A. 2016. *Preparación y aplicación de biosorbentes activados químicamente para la eliminación de plomo de medios acuosos*. Tesis de Doctorado, Universidad de Granada.
44. VALVERDE, A. 2009. Mejores técnicas disponibles de referencia europea. Sistemas de gestión y tratamiento de aguas y gases. *In: ESPAÑA, M. D. M. A. Y. M. R. Y. M. D. (ed.)*.
45. VARGAS, Y. A. & PEREZ, L. I. 2018. Aprovechamiento de residuos agroindustriales en el mejoramiento de la calidad del ambiente.
46. VASCO, A. P. & BETANCUR, M. V. 2014. Estudio de la cinética de adsorción de índigo carmín en piezas abrasivas.

Anexos

Anexo 1. Técnica operatoria para la determinación de DQO.

Operaciones preliminares:

Preparación de soluciones

- Ácido sulfúrico 4 mol/L: Se añaden a 500 ml de agua, 220 ml de ácido sulfúrico ($\rho = 1,84$ g/ml). Se deja enfriar y se diluye hasta 1000 ml.
- Ácido Sulfúrico-Sulfato de plata: Se añaden 10 g de sulfato de plata a 35 ml de agua. Se añaden 965 ml de ácido sulfúrico ($\rho = 1,84$ g/ml). Se deja reposar 1 o 2 días para su disolución. La disolución se favorece por agitación.
- Sulfato de hierro (II) y de amonio, solución valorada, 0,12 mol/l: Se disuelven 47 g de sulfato de hierro (II) y de amonio hexahidratado en agua. Se añaden 20 ml de ácido sulfúrico ($\rho = 1,84$ g/ml), se deja enfriar y se diluye con agua hasta 1 000 ml.

Esta solución debe ser contrastada cada día de la siguiente manera:

- Se diluye 10 ml de la solución patrón de dicromato de potasio hasta aproximadamente 100ml con ácido sulfúrico 4 mol/l
- Se titula la solución de sulfato de hierro (II) y de amonio, en presencia de 2 o 3 gotas de ferroina como indicador hasta punto final (rojo vino).
- La concentración C , expresada en moles por litro de la solución de sulfato de hierro (II) y de amonio se obtiene por la fórmula:

$$C = \frac{10 * 0.04 * 6}{V} = \frac{2.4}{V}$$

Donde:

V = ml de solución de sulfato de hierro (II) y de amonio consumidos.

- Dicromato de potasio, solución 0,04 mol/l, que contiene una sal de mercurio (II). Se disuelven 80 g de sulfato de mercurio (II) en 600 ml de agua. Se añaden con precaución 100 ml de ácido sulfúrico ($\rho = 1.84$ g/ml). Se deja enfriar y se disuelven en la solución 11,768 g de dicromato de potasio, previamente desecados a 105°C durante 2h. Se trasvasa la solución a un matraz aforado y se diluye hasta 1000 ml. La solución es estable durante al menos 1 mes.

- Estándar de Hidrógeno Ftalato de Potasio (FAP) (2,0824 mmol/l): Triturar ligeramente y luego secar hasta peso constante a 110 °C. Disolver 0.4251g de hidrógeno ftalato de potasio, en agua destilada y diluir a 1000 ml. La solución tiene un valor teórico de DQO de 500 mg/l. Esta solución permanece estable al menos una semana si se conserva a 4°C.
- Ferroina, solución indicadora. Se disuelven 0,7 g de sulfato de hierro (II) heptahidratado en agua. Se añaden 1,5 g de fenantrolina 1-10 monohidratada y se agita hasta disolución. Se diluye hasta 100ml.

PROCEDIMIENTO.

1. Agitan los frascos para asegura que su contenido está bien homogeneizado antes de retirar una parte para el análisis.
2. Se introducen, en el tubo de digestión de DQO 10 ml de la muestra a analizar (en caso de aguas y aguas residuales). Si el valor de DQO de la muestra es superior a 700 mg/l, se realiza una dilución de la muestra original para obtener un valor de DQO, comprendido entre 350 mg/l y 700 mg/l.
3. Se añaden 5 ml de dicromato de potasio y algunas bolas reguladoras de la ebullición a la muestra y se homogeneiza cuidadosamente.
4. Se añaden lentamente 15 ml de sulfato de plata-ácido sulfúrico, agitando cuidadosamente el tubo con un movimiento circular, enfriándolo bajo agua corriente fría o en un baño de hielo, con el fin de evitar toda pérdida de sustancias orgánicas volátiles.
5. Se colocan los tubos preparados en la gradilla porta-tubos sobre su soporte. Con la ayuda de la gradilla se introducen en el bloque metálico calefactor.
6. Se acopla sobre cada tubo un refrigerante de manera que encajen bien las juntas esmeriladas.
7. Se programa la temperatura de trabajo y el tiempo de duración del reflujo en un regulador de temperatura y tiempo RAT, según la IT-19:
8. Finalizado el tiempo de reflujo y la muestra este a temperatura ambiente, se titula el exceso de dicromato, con sulfato de hierro (II) y de amonio en presencia de 1 o 2 gotas de ferroina como indicador hasta punto final (rojo vino).

Ensayo en blanco: Se realiza un ensayo en blanco al mismo tiempo que la determinación, siguiendo el mismo procedimiento operatorio, pero reemplazando la muestra por 10 ml de agua destilada

Ensayo testigo: Se comprueba la técnica y la pureza de los reactivos utilizados para el análisis de 10 ml de solución (FAP), siguiendo el mismo procedimiento operatorio que para la muestra. El procedimiento experimental es satisfactorio si se obtiene como mínimo el 96 % del valor teórico (480 mg/L)

Nota 1: Las muestras de los servicios externos se realizan por duplicado o de acuerdo a la solicitud del cliente y las muestras de los servicios internos se realizan de acuerdo a las necesidades de cada investigador.

Nota 2: Si al finalizar la digestión, la mezcla de reacción ha tomado una coloración verde esmeralda, deséchela y comience de nuevo el ensayo empleando una dilución mayor que la empleada inicialmente.

Anexo 2. Procedimiento para la coagulación-floculación

1. Se preparan seis vasos de precipitados de 1000 cm^3 de capacidad, introduciendo en cada uno 600 cm^3 del agua a tratar.
2. Se añaden diferentes dosis del coagulante con las concentraciones sean 100, 150 y 200 mg/L
3. Se agita de forma enérgica 60 U/min durante 1 minuto y a continuación de una forma más lenta 30 U/min durante 15 minutos. Transcurrido este tiempo se levanta el agitador, teniendo cuidado de no romper flóculos, y se deja decantar 20 minutos.