UCLV
Universidad Central
"Marta Abreu" de Las Villas

FQF
Facultad de
Química y Farmacia

# TRABAJO DE DIPLOMA

Título: "*Estudio de diferentes materiales biosorbentes para la remoción de azul de metileno en medio acuoso.*"

Autor: Yadiel Rafael Alea Martínez.
Tutores: Msc. María Hertha Broche Galindo.
Dr. Iván Leandro Rodríguez Rico.

Curso 2017-2018

Santa Clara

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***

*Una oración sin objetivo es como una flecha sin arco. Un objetivo sin oración es como un arco sin flecha.*

*Ella Wheeler Wilcox.*

## ***Dedicatoria***

*A toda mi familia, pero muy en especial a mi madre Marilín Martínez Gallardo.*

# Agradecimientos

A mi papá Rafael Alea Alba por su apoyo incondicional en todo momento.

A mis abuelos por ofrecerme aliento en los momentos difíciles Tomasa Alba Consuegra, Genobeba Margarita Gallardo Hernández y Eliobigildo Alea Miranda.

A mi hermana Yanet Alea Martínez por la preocupación y la confianza que siempre me ha tenido.

A mi novia Anyel Arniella Alemán por aparecer en mi vida y enseñarme a ver la vida desde un punto de vista diferente.

A mi tío Fidel Alea Alba y mi tía Maritza Martínez Gallardo por su ayuda.

A mis tutores la MSc. María Hertha Broche Galindo y el Dr. Iván L. Rodríguez Rico sin los cuales esta tesis no hubiera sido posible. A María por tratar siempre de sacar lo mejor de mí y enseñarme que siempre se puede, cuando se quiere algo. A Iván por su asesoramiento y sabios consejos.

A todos mis compañeros de carrera, pero en especial a Mario Octavio, Luis Arturo, Danay, Yisel y Aliana, los cuales me han ayudado siempre a lo largo de estos 5 años.

A todos mis profesores por ofrecerme sus conocimientos y sabiduría, pero muy en especial a la profe Irenia Gallardo, por ser un gran ser humano, digna de admiración y respeto.

A los técnicos de Laboratorio Cristina y Dayán por toda su ayuda.

# Agradecimientos.

*A Dios, por haberme dado salud para cumplir todos mis objetivos.*

*A todos los que de una forma u otra me han ayudado en este proyecto.*

*Muchas Gracias.*

# Resumen

Resumen

Se estudió 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 como novedosos materiales biosorbentes. Los materiales se caracterizaron mediante las determinaciones del punto de carga cero; sitios ácidos y básicos y análisis de la composición elemental. Se realizaron estudios en discontinuo para determinar los parámetros óptimos de operación utilizando para ello diseños estadísticos factoriales completos del tipo $3^2$. Se determinaron los parámetros cinéticos y termodinámicos, así como los modelos que describen mejor la adsorción del colorante azul de metileno con los materiales biosorbentes.

# Abstract

Abstract

The removal of the methylene blue dye was studied in aqueous medium with sugarcane bagasse (BCA), agricultural residues of the sorghum crop (RAS) and mixtures of both components as novel biosorbent materials. The materials were characterized by the zero load point determinations; acidic and basic sites and analysis of elemental composition. Discontinuous studies were carried out to determine the optimal parameters of operation using complete factorial statistical designs of type 32. The kinetic and thermodynamic parameters were determined as well as the models that better describe the adsorption of the methylene blue dye with the biosorbent materials.

# Indice

Índice

Introducción. ..... 1
Capítulo 1: Revisión Bibliográfica..... 3
1.1. Contaminación del Medio Ambiente. ..... 3
1.1.1 Contaminación del medio ambiente en Cuba. ..... 3
1.1.2 Contaminación de las aguas y la Industria Química. ..... 3
1.1.3 Contaminación de las aguas residuales con efluentes textiles. ..... 5
1.2 Los colorantes..... 6
1.2.1 Clasificación..... 6
1.2.2 Azul de metileno ..... 6
1.3 Métodos tradicionales de tratamiento para aguas residuales contaminadas con colorantes ..... 7
1.4 Adsorción. ..... 9
1.4.1 Isotermas de adsorción. ..... 10
1.5 Biosorción: Una tecnología alternativa. ..... 11
1.5.1 Mecanismos de biosorción. ..... 12
1.5.2 Factores que afectan la biosorción. ..... 13
1.5.3 Cinética de la biosorción. ..... 14
1.6 Caracterización de los biosorbentes..... 15
1.6.1 Punto de carga cero (pcc) ..... 16
1.6.2 Sitios ácidos y básicos ..... 16
1.6.3 Densidad aparente. ..... 16
1.6.4 Densidad real..... 17
1.6.5 Porosidad..... 17
1.7 Conclusiones de parciales..... 17
Capítulo 2: Estudios en discontinuo. ..... 18
2.1. Equipamiento, materiales y sustancias empleadas. ..... 18
2.2. Preparación y caracterización de los biosorbentes. ..... 18
2.3. Determinación del punto de carga cero. ..... 20
2.4 Sitios ácidos y básicos. ..... 22
2.5 Porosidad, densidad aparente y densidad real. ..... 25
2.6 Preparación del colorante y de las curvas de calibración. ..... 27

# Indice

2.7. Estudio de la influencia del tamaño de partícula. ..... 28
2.8 Estudio de la influencia del tiempo de contacto. ..... 31
2.9 Determinación de la cinética de biosorción. ..... 32
2.10. Estudio termodinámico. ..... 36
2.11. Conclusiones parciales. ..... 40
Capítulo 3: Análisis de la capacidad de remoción. ..... 42
3.1 Diseño experimental para el bagazo, el sorgo y sus mezclas. ..... 42
3.2 Conclusiones parciales. ..... 48
Conclusiones generales. ..... 49
Recomendaciones ..... 50
Bibliografía ..... 51
Anexos ..... 55

# Introducción.

Los avances científicos y tecnológicos desarrollados desde la revolución industrial han aumentado de manera considerable la capacidad del ser humano para explotar los recursos naturales. Sin embargo, esto ha generado una serie de perturbaciones en los ciclos biológicos, geológicos y químicos elementales.

La introducción repentina de componentes de mayor o menor toxicidad en el medio natural puede superar la capacidad de autolimpieza de los diversos ecosistemas receptores dando como resultado la acumulación de contaminantes a niveles tanto problemáticos como perjudiciales.

La Comunidad Científica Internacional reconoce que la situación de los residuales líquidos es un problema global que requiere una atención urgente; uno de ellos es la contaminación por colorantes, por lo que adquiere gran importancia la toma de conciencia y la búsqueda de alternativas de tratamiento, para minimizar este efecto.

Entre las posibles alternativas tecnológicas que propicien la descontaminación de dichos residuales, está la biosorción, que ha sido especialmente considerada por resultar una vía ecológica y económicamente sostenible.

En los últimos años han proliferado los estudios sobre los materiales biosorbentes, debido a que se producen en grandes cantidades, tienen un bajo costo y presentan buena capacidad de adsorción. La exploración en residuos agrícolas o agroindustriales capaces de resolver tan agravante problema es una necesidad inminente a la cual se enfrenta la humanidad.

En la provincia de Villa Clara las industrias textiles vierten gran cantidad de residuales que contienen pigmentos, existen industrias y productores que generan cantidades importantes de BCA y RAS. La utilización del BCA, el RAS y mezclas de ambos componentes se convierten en una opción atractiva, en estudios precedentes han arrojado resultados satisfactorios, por ese motivo profundizar en el empleo de los mismos como materiales biosorbentes, es importante para pensar en el desarrollo de una alternativa viable.

**Problema científico:**

En las empresas que se vierten aguas residuales que contienen azul de metileno (AM) se carece de un tratamiento, que permita la remoción del compuesto mediante un método que sea técnico, económico y ambientalmente factible.

**Hipótesis:**

Es posible remover AM en soluciones acuosas empleando BCA y RAS de la cosecha de sorgo de forma simple o en mezclas.

Para validar la hipótesis y resolver el problema científico planteado, el objetivo general es:

**Objetivo General:**

Evaluar a escala de laboratorio el bagazo de caña de azúcar (BCA), los residuos agrícolas de la cosecha de sorgo (RAS) y mezclas de ambos biosorbentes para la remoción de azul de metileno a partir de soluciones acuosas.

**Objetivos específicos:**

- Caracterizar el bagazo de caña de azúcar (BCA), los residuos agrícolas de la cosecha de sorgo (RAS) y mezclas de ambos, como potenciales biosorbentes. A través de técnicas como determinación de punto de carga cero (pcc), sitios ácidos y sitios básicos, análisis elemental, porosidad, densidad aparente y densidad real.
- Realizar los estudios en discontinuo de la remoción de azul de metileno (AM) en solución acuosa con BCA, RAS y mezclas de BCA y RAS.
- Ajustar modelos cinéticos a los estudios de remoción de AM con BCA, RAS y mezclas de ambos.

# Capítulo 1: Revisión Bibliográfica

## 1.1. Contaminación del Medio Ambiente.

El Medio Ambiente es un sistema complejo y dinámico de interrelaciones ecológicas, socioeconómicas y culturales que evoluciona a través del proceso histórico de la sociedad, abarcando la naturaleza, lo creado por la propia humanidad y como elemento de gran importancia las relaciones sociales y culturales, de aquí la importancia de su cuidado y preservación para hacer posible la vida en el planeta.

Durante miles de años el ser humano ha habitado la Tierra, coexistiendo en equilibrio junto a todas las otras formas de vida. En la época contemporánea, con el avance de los procesos de industrialización y el desarrollo de la tecnología, comienzan los procesos de degradación ambiental a gran escala. Hoy, en pleno siglo XXI, se sabe que el deterioro y la contaminación son consecuencia de nuestra civilización, la que pone en peligro la supervivencia de muchas especies, incluyendo la humana(Sepúlveda, 1999).

### 1.1.1 Contaminación del medio ambiente en Cuba.

Cuba desarrolla importantes acciones para lograr una sociedad con una cultura general integral acorde con sus principios y realidades, lo que presupone trabajar de manera dirigida y sobre bases científico técnicas, en temas medulares que permitan una adecuada comprensión de los problemas, estas bases se sustentan en dos objetivos fundamentales:

- prevenir, reducir y controlar la contaminación provocada por el vertimiento inadecuado de residuales líquidos, con énfasis en la aplicación de prácticas de producción más limpia, el uso eficiente de los recursos y priorizando e incrementando el rehusó y tratamiento;
- velar por la inclusión, en los nuevos proyectos de inversiones, de las medidas y tecnologías que garanticen el tratamiento de los residuales líquidos y consigo la reducción de impactos y adecuada protección al medio ambiente (Citma, 2011).

El medio ambiente puede ser contaminado de diversas maneras, todas son dañinas en mayor o menor grado. Los tipos de contaminación que existen son: la contaminación atmosférica, la contaminación de las aguas y la contaminación del suelo.

### 1.1.2 Contaminación de las aguas y la Industria Química.

El agua es la sustancia que está más ampliamente distribuida sobre la superficie terrestre y en los tejidos de los organismos vivientes. En los ríos, océanos, nubes y casquetes polares,

así como en nuestros líquidos corporales, es el medio en el que se cumple la mayoría de las transformaciones fisicoquímicas, en particular las de importancia biológico(López et al., 2016).

El 72% de las aguas superficiales del mundo están contaminadas por vertidos urbanos e industriales. La mitad de las enfermedades infecciosas dependen del agua para su transmisión y lo hacen en aguas insalubres. Esta agua a veces son las únicas disponibles para el consumo(Vazquez, 2013).

El contenido de sustancias extrañas en el agua procede, en mínima parte, de la atmósfera, y en su gran mayoría de la tierra. Las aguas superficiales son las que 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 (Malagón, 2011).

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), el agua está contaminada cuando su composición se haya alterada de modo que no reúna las condiciones necesarias para ser utilizada beneficiosamente en el consumo humano y de los animales.

El origen de la contaminación de las aguas, puede resumirse en estos dos grandes grupos:

- por aguas provenientes de fenómenos naturales (erosión, etc.);
- por aguas residuales de las actividades humanas (albañales domésticos, residuales industriales, actividades agrícolas, etc.).

Las leyes científicas generales, como las del equilibrio químico y/o físico, hacen inevitable que se produzcan residuos durante los procesos químicos (síntesis), por lo que los subproductos no deseados deben ser eliminados. El carácter y la escala de estas emisiones son altamente variables y dependen de la composición de las materias primas, productos, productos intermedios, productos auxiliares y condiciones de proceso (Posada, 2012).

Las descargas a la atmósfera y al agua son los principales impactos medioambientales causados por emisiones de las instalaciones químicas. Las principales fuentes de agua residual en la industria química son según (Valverde, 2009):

- síntesis químicas;
- 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.

### 1.1.3 Contaminación de las aguas residuales con efluentes textiles.

Los colorantes, disueltos en las aguas residuales, cuyo efecto no solo se refleja en el cuerpo receptor final, al interferir en los procesos de la vida acuática impidiendo el libre paso de la luz, sino que, afectan también de manera perjudicial la operación de plantas de tratamiento. La industria textil convencional utiliza grandes cantidades de agua y productos químicos en sus procesos. Esto supone un grave problema ambiental, debido a que pocas son las industrias que se encargan de depurar sus residuales líquidos, vertiéndose directamente sin tratar a los ríos y convirtiéndolos en macabras sopas químicas, llenas de tintes sintéticos y otros tóxicos. Los tintes y colorantes sintéticos están diseñados para resistir la acción de la luz, agua y productos químicos en los tejidos, sin embargo, estas propiedades son precisamente las que impiden su biodegradación en el medio ambiente. Estos tóxicos pueden ser disruptores hormonales, afectar al sistema reproductor e incluso ser carcinogénicos. Se incorporan a la cadena alimentaria y se filtran a los suelos y acuíferos subterráneos (Basso, 2004).

Los procesos textiles son altamente consumidores de agua y consecuentemente uno de los grupos industriales que causan una intensa contaminación. Debido al uso extensivo de agua y productos químicos se generan una gran cantidad de aguas residuales altamente contaminadas. Alrededor de 10 000 diferentes tipos de colorantes y pigmentos son producidos anualmente en el mundo y usados en las plantas de teñido e impresión. Los procesos textiles emplean una variedad de productos químicos, los cuales depende de la materia prima y de los tipos de fibras a teñir. En estos procesos se estima que cerca del 10 % de los colorantes utilizados se pierden en las aguas que son vertidas al medio (Ojeda, 2011).

# Capítulo 1: Revisión Bibliográfica.

## 1.2 Los colorantes

Los colorantes pueden ser definidos como sustancias que cuando son aplicadas a un sustrato, imparten color al mismo. Los colorantes son retenidos en el sustrato por absorción, retención mecánica, o por un enlace iónico o covalente, los colorantes son usados comúnmente en textiles, papel y piel.

Los colorantes utilizados en la industria son causas importantes de contaminación en los ecosistemas acuáticos(Deniz and Aysun, 2016). Entre los principales efectos de los colorantes que se descargan en el medio acuático sin tratamiento alguno, se encuentran: la interrupción del ciclo de reoxigenación, el bloqueo de la penetración de la luz solar y por lo tanto la disminución del proceso de fotosíntesis, alterando la actividad biológica e inhibiendo el desarrollo de los animales y plantas acuáticos (Camacho, 2010).

### 1.2.1 Clasificación

La estructura de los colorantes presenta dos componentes esenciales: el grupo cromóforo, responsable de producir el color, y el auxócromo, que además de complementar al grupo cromóforo, también puede aumentar la solubilidad de la molécula en el solvente y su afinidad hacia el material a teñir.

Una clasificación práctica de los colorantes es teniendo en cuenta su comportamiento químico, según sean básicos, ácidos o neutros. Los colorantes ácidos o anicónicos son aquellas sales colorantes en las que el ion colorante es un anión. Por lo tanto, los colorantes ácidos se ionizan para dar la porción de la molécula de colorante con una carga eléctrica negativa. Por el contrario, los colorantes básicos son las sales de iones en la que el tinte es el catión y por tanto está cargado positivamente (Romina, 2011).

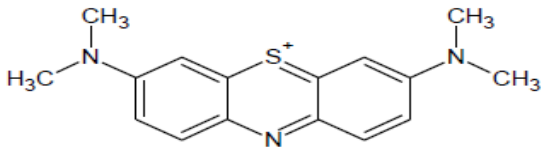
### 1.2.2 Azul de metileno

El AM es un colorante ampliamente usado en la industria textil para la tinción de lana de oveja y para fibras de algodón y seda, es un colorante catiónico y es conocido por su alta adsorción en alimentos sólidos.

La masa molecular es de 373,9 g, lo que corresponde a clorhidrato de azul de metileno con tres grupos de agua. La fórmula química es $C_{16}H_{18}N_3SCl$ (cloruro de 3,7-bis [dimetilamina]-fanazationio o también conocido como cloruro detetrametiltionina. El carácter catiónico de esta molécula se debe a las cargas positivas del nitrógeno(Coca, 2015). No es considerado como altamente tóxico, pero sí puede tener varios efectos dañinos: causa quemaduras en los ojos y puede ser responsable de enfermedades en los ojos de humanos y animales. Por

inhalación puede provocar dificultad para respirar y por ingestión causa sensación de quemadura y puede provocar nausea, vómito, sudoración excesiva (Camacho, 2010).

Estructura de la molécula de azul de metileno:




Es estable al aire y prácticamente inodoro. Soluble en agua y en cloroformo; moderadamente soluble en alcohol. Sus soluciones en agua y en alcohol, son de color azul profundo. El mismo tiene alta concentración de grupos hidroxilo ($OH^-$), y se une a compuestos cargados negativamente.

Otros datos según(Chappotin and Castillo, 2013):

Temperatura de ebullición: No aplica

Temperatura de fusión: 180 ºC

pH: 3,0 – 4,5 (solución acuosa al 1% a 25ºC)

Densidad: 1,0 kg/L a 20ºC.

Solubilidad: soluble en agua.

Residuo de ignición: 1,2%

### 1.3 Métodos tradicionales de tratamiento para aguas residuales contaminadas con colorantes

La selección de procesos para el tratamiento del agua es una tarea compleja que implica la consideración de muchos factores, que incluyen el espacio disponible para la construcción de las instalaciones de tratamiento, la fiabilidad de los equipos de proceso, las limitaciones de eliminación de residuos, la calidad de agua requerida, del capital y los costos operativos. El tratamiento de aguas residuales para hacerlas aptas para su posterior uso requiere de procesos físicos, químicos y biológicos (Hejazi, 2001).

Existe un número importante de técnicas específicas destinadas a la eliminación del color de las aguas residuales. De todas ellas, las que más ampliamente se han utilizado en la industria textil hasta el momento son las siguientes: coagulación-floculación, adsorción con carbón activo, tecnologías de membranas y tratamiento con ozono.

En la Tabla 1,1 se resumen los métodos más utilizados para el tratamiento de las aguas residuales de la industria textil.

Tabla1,1. Métodos más utilizados para el tratamiento de aguas residuales en la industria textil. Fuente (Aguilar, 2014)

| Método | Descripción del método | Ventajas | Desventajas |
|---|---|---|---|
| Ozonización. | Reacción de oxidación usando ozono gas. | Aplicación en el estado gaseoso: no hay alteración de volumen. | Vida media corta (20 min). |
| Foto-químicos. | Reacción de oxidación utilizando principalmente H2O2-UV. | No produce lodos. | Formación de subproductos. |
| Destrucción electroquímica. | Reacción de oxidación usando electricidad. | Desglosa compuestos no peligrosos. | Alto consumo de electricidad. |
| Carbón activado. | Eliminación del colorante por adsorción. | Buena eliminación de una gran variedad de colorantes. | Alto costo. |
| Filtración por membrana. | Separación física. | Eliminación de todos los tipos de colorantes. | Concentra la producción de lodo. |
| Intercambio iónico | Resina de intercambio iónico. | Regeneración: no hay pérdida de adsorbente. | No es efectiva para todos los colorantes. |
| Coagulación electrocinética. | Adición de sulfato ferroso y cloruro férrico. | Económicamente viable. | Alta producción de lodos. |
| Reactivo Fenton. | Reacción de oxidación usandoH2O2-Fe(II). | Decoloración efectiva de colorantes solubles e insolubles. | Generación de lodos. |

Numerosos grupos de investigación de todo el mundo están trabajando a escala de laboratorio y de planta piloto en lo que se pueden denominar como “Nuevas tecnologías de eliminación del color”, aunque algunas de ellas se basan en métodos tradicionales. Estas nuevas tecnologías se pueden dividir en los siguientes grupos (Vallvé, 2015):

- Coagulantes naturales.
- Nuevos adsorbentes.
- Tratamientos enzimáticos.
- Reactores anaerobios.
- Procesos de oxidación avanzada.
- Técnicas electroquímicas.

## 1.4 Adsorción.

El proceso de adsorción consiste en la captación de sustancias solubles, en la superficie de un sólido. El compuesto que se adsorbe se denomina adsorbato y la fase donde ocurre la adsorción se conoce como adsorbente.

Los adsorbentes más usados son: carbón activado, zeolita, gel de sílice y alúmina activada.

El proceso de adsorción puede dividirse en tres fases:

1) Transferencia de las moléculas de adsorbato a través de la capa que rodea al adsorbente.

2) Difusión a través de los poros si el adsorbente es poroso.

3) Adsorción de las moléculas del adsorbato por la superficie activa, incluyendo la formación de enlaces entre el adsorbato y el carbón.

Las fases 1 y 2 se desarrollan a velocidad limitada, mientras que la fase 3 se produce rápidamente.

Un parámetro fundamental en este proceso, es la superficie específica del sólido, dado que el compuesto soluble a eliminar se ha de concentrar en su superficie (Miranda, 2015).

La necesidad de una mayor calidad de las aguas y la eliminación de contaminantes emergentes está haciendo que este tratamiento esté en auge(Martín et al., 2012), (Oliveira and Guibal, 2012) y (Andrada et al., 2015).

Un proceso de adsorción involucra la separación de una sustancia en una fase fluida y su acumulación en la superficie del adsorbente sólido. Se trata por tanto de un fenómeno interfacial entre un fluido y un sólido. Los sólidos adsorbentes necesitan áreas superficiales muy elevadas y una estructura porosa para que las moléculas de adsorbato puedan acceder a los sitios activos. Atendiendo a las fuerzas de interacción entre las moléculas de adsorbente y adsorbato, se distinguen dos tipos fundamentales de adsorción. En la adsorción física o fisisorción, los enlaces entre moléculas de adsorbato y la superficie del adsorbente son débiles (fuerzas de Van der Waals o puentes de hidrógeno); en cambio, cuando tiene lugar la formación de un enlace químico estamos ante el fenómeno de adsorción química o quimisorción. Ambos procesos son exotérmicos, aunque los valores de entalpía de adsorción son mayores para el caso de la quimisorción (por encima de -40kJ/mol)(García, 2014).

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(Ronda, 2016),(Hameed et al., 2007) y (Infante et al., 2013).

Las diferencias entre la adsorción física y química según(Hougen et al., 1954) se resumen en la Tabla 1,2

Tabla 1,2. Diferencias entre la adsorción física y la química.

| Parámetro | Adsorción física | Adsorción Química |
|---|---|---|
| Calor de adsorción | Pequeño | Grande |
| Velocidad de adsorción | Regido por la resistencia a la transferencia de masa. Rápida velocidad a bajas temperaturas. | Regido por la resistencia a la reacción superficial. Velocidad despreciable a bajas temperaturas. |
| Carácter específico | Bajo. Toda la superficie es asequible a la adsorción física. | Elevado. La quimisorción está limitada a puntos activos sobre la superficie. |
| Extensión por la superficie | Completa y ampliable a multicapas. | Incompleta y limitada a una capa monomolecular. |
| Energía de activación | Baja, casi despreciable. | Alta, que corresponde a una reacción. |
| Cantidades adsorbidas por (unidad de masa) | Elevadas. | Bajas. |

### 1.4.1 Isotermas de adsorción.

Las curvas que relacionan la concentración del material adsorbido a una temperatura fija se denominan isotermas de adsorción. En general, el estudio del comportamiento de la reacción de adsorción puede ser realizado mediante la identificación de la forma y curvatura de las isotermas de adsorción y mediante su formulación matemática(Suárez, 2016).

- Isoterma de Nernst

La Ecuación de Nernst es similar a la ley de Henry para los gases, queda establecida de la siguiente manera:

$$[C]f = k\,[C]s \qquad (1,1)$$

En donde [C]f y [C]s expresan las concentraciones del colorante en la fibra y en la solución, respectivamente, y k es una constante que define el reparto del colorante entre la solución y la fibra. La forma de esta isoterma es lineal, colocando en abscisas la concentración del colorante en la solución y en ordenadas el colorante sobre la fibra. Isotermas como estas, que son lineales y que aumentan su pendiente a medida que se incremente la concentración del colorante en el baño se les conoce como isotermas de Nernst. Son las isotermas más simples de interpretar e indican que la distribución del colorante entre las fibras y el baño es una simple partición del colorante en dos disolventes diferentes hasta que uno de ellos se encuentre saturado del mismo (Corso, 2011).

- Isoterma de Langmuir

El modelo clásico de Langmuir se basa en las siguientes hipótesis: la adsorción es localizada, la superficie del material se satura en monocapa sobre una superficie de adsorbente homogénea y no son consideradas las interacciones entre las moléculas adsorbidas. La energía de adsorción de todos los sitios es por consiguiente idéntica e independiente de la presencia de las moléculas adsorbidas en los sitios vecinos (Treybal, 1986).

El modelo clásico de Langmuir a temperatura constante se describe como se muestra en la Ecuación.

(1,2)

$q_{max}$, es la cantidad máxima del ion por unidad de peso de biomasa para formar una mono-capa completa en la superficie (mg/g)

b, es una constante relacionada con la afinidad de los sitios de unión con los iones.

Ce, concentración remanente en la solución.

- Isoterma de Freundlich

La isoterma de adsorción de Freundlich es una isoterma de adsorción, que consiste en una curva que relaciona la concentración de un soluto en la superficie de un adsorbente, con la concentración del soluto en el líquido con el que está en contacto.

Una de las ecuaciones más utilizadas es la isoterma de Freundlich, como se muestra en la ecuación (1,3):

(1.3)

$K_f$, es un indicador de la capacidad de adsorción

n, indica el efecto de la concentración en la capacidad de adsorción y representa la intensidad de la misma.

Ce, es la concentración en la solución. Según la fuente (Jaraba and Romero, 2012).

### 1.5 Biosorción: Una tecnología alternativa.

La biosorción es una técnica alternativa versátil que en los últimos años ha demostrado ser muy eficaz en la remoción de contaminantes en aguas residuales, se dice que es la propiedad que tienen ciertas biomoléculas (o tipos de biomasa) para enlazar y concentrar los iones seleccionados u otras moléculas a partir de soluciones acuosas, es conceptualizado como un proceso fisicoquímico sencillo parecido al de adsorción o

intercambio de iones, la diferencia reside en la naturaleza del sorbente, en este caso el material es de origen biológico (Valdez, 2010).

En los últimos años se ha intensificado la utilización de biomasa muerta o productos derivados de ella, ya que además de eliminar el problema de la toxicidad, presenta ventajas económicas con respecto a la biomasa viva (bioacumulación) regida por procesos metabólicos. En la Tabla 1,3 se presentan las diferencias entre la biosorción y la bioacumulación.

Tabla 1,3. Diferencias entre biosorción y bioacumulacion. Fuente(Rincon, 2010).

| Biosorción | Bioacumulación |
|---|---|
| **Ventajas** | **Ventajas** |
| Independiente del crecimiento, no necesita de nutrientes, ni productos metabólicos, no hay inconveniente con la toxicidad. | Cuando se llega a la saturación el sistema se restablece con el manejo del metabolismo. |
| Rápida y eficiente en la remoción de metales y compuestos orgánicos. | Se pueden usar dos organismos creando sinergia y potencializando el proceso. |
| Los metales y otras sustancias pueden ser recuperados. | Usa sistemas multienzimáticos. |
| **Desventajas** | **Desventajas** |
| Rápida saturación, es necesario regeneración del biosorbente. | En ocasiones la toxicidad de los metales y otras sustancias afecta la biomasa. |
| La biosorción siempre es dependiente del pH. | Se necesitan nutrientes para el crecimiento. |

El proceso de biosorción involucra una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (solvente, que es normalmente el agua) que contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas. Debido a la gran afinidad del sorbente por las especies del sorbato, este 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 la fase sólida y líquida(Lara, 2008).

### 1.5.1 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. Este proceso se caracteriza por la retención de las sustancias en la superficie del biosorbente, la retención puede darse mediante la interacción de la sustancia

a grupos funcionales, que se encuentran en la superficie como carboxilos, hidroxilos, fosfatos, también ocurren procesos de difusión (Rincon, 2010) y (Ribeiro, 2011).

### 1.5.2 Factores que afectan la biosorción.

La eliminación de substancias mediante procesos de extracción sobre sólidos sorbentes requiere un conocimiento previo de las condiciones más favorables en que se produce este fenómeno. El proceso de adsorción se ve influenciado por diferentes factores como el pH, la temperatura, la naturaleza del adsorbente, el tipo y concentración de adsorbato, entre otros (Fonseca and Tovar, 2008).

- 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 (Ruiz, 2012).

- 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 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 (Jaramillo, 2011).

- 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 (Tristán, 2012).

- 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 1000$m^2$/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, bien en fase gaseosa o líquida (Húmpola, 2013).

- 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).

### 1.5.3 Cinética de la biosorción.

El estudio de la cinética de biosorción permite conocer la velocidad con que los contaminantes se adsorben en el biosorbente y posteriormente el mecanismo que controla el proceso, así como poder seleccionar los parámetros de operación para el diseño de sistemas de tratamiento para efluentes industriales(Correa et al., 2014). Además proporciona valiosos conocimientos sobre las vías de reacción y el mecanismo delas reacciones (Aloma et al., 2011) y (Das and Banerjee, 2015).

El principal interés de la cinética de bioadsorción es la manipulación de los datos experimentales que representen el mejor modelo cinético.

Existen modelos cinéticos disponibles para entender el comportamiento del adsorbente y examinar el mecanismo de control del proceso de la adsorción. El diseño, estudio, análisis, operación y control cinético del proceso de bioadsorción es de amplio uso para la determinación del modelo cinético a fin de explicar el mecanismo de eliminación de contaminantes en el medio ambiente.

Los bioensayos cinéticos describen el tiempo necesario en el que el sistema llega al equilibrio(Hernández, 2010).

Los modelos cinéticos de primer y segundo orden son aplicados para distintos sistemas de biosorción. Cuando estos modelos intentan describir el proceso de biosorción basado en la

capacidad adsorbente, son llamados modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden.

El primero se basa en la capacidad de adsorción, es decir, considera que las fuerzas impulsoras son diferentes entre la concentración de soluto adsorbido en el equilibrio y la concentración del soluto adsorbido a un tiempo determinado. La variación de adsorción en este tipo de modelo es proporcional a la elevación de la concentración para una adsorción que sea de manera superficial, al no existir una linealidad en el modelo se dice que éste no describe el proceso, depende mucho de la difusión en los poros de adsorbato; mientras que el segundo describe la adsorción en un modelo cinético, el cual es proporcional a la fuerza impulsora de los centros activos del adsorbente y adsorbato, y se encuentra basado en la capacidad de adsorción del sólido. Sin embargo el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa y esta es proporcionar a la fuerza al cuadrado de la misma(Torres, 2014).

Otro modelo que se utiliza para describir el comportamiento cinético es el de Elovich este es de aplicación general en procesos de quimisorción, supone que los sitios activos del biosorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea (Albis et al., 2017).

La hipótesis sobre el mecanismo de difusión intrapartícula planteada por Weber y Morris es otro de los modelos cinéticos que describe los procesos de biosorción, está basado en el transporte de soluto a través de la estructura interna de los poros del adsorbente y la difusión propiamente dicha en el sólido. Este modelo tiene en consideración la constante relacionada de velocidad de difusión intrapartícula ($mg / g \cdot min^{0.5}$) (Alomá et al., 2013).

### 1.6 Caracterización de los biosorbentes

En el estudio de las características de los diferentes sólidos biosorbentes se han podido identificar numerosos grupos químicos que pueden contribuir al proceso de retención. Entre estos grupos se pueden citar los siguientes: hidroxilo, carbonilo, carboxilo, sulfhidrilo, tioéter, sulfonato, amina, imina, imidazol, fosfonato y fosfodiéter. Para que un determinado grupo tenga importancia en la biosorción deben tenerse en cuenta los siguientes factores según (Rojas et al., 2014):

- cantidad de sitios en el material biosorbentes;
- accesibilidad del sitio;

- estado químico, es decir disponibilidad;
- afinidad entre el sitio y el contaminante.

### 1.6.1 Punto de carga cero (pcc)

Las propiedades y el comportamiento de cualquier material pueden verse altamente afectado por la carga en su superficie. La carga es función del tipo de iones presentes, las características de la superficie, la naturaleza del sólido y el pH de la solución. La distribución de la carga superficial con respecto al pH de la solución es una información importante, ya que ayuda a explicar la sorción de iones y a elucidar el mecanismo de sorción, para esto es necesario tener en cuenta el pcc, que corresponde al pH en el cual la carga neta de la superficie es cero. Las concentraciones de $H^+$y $OH^-$ retenidos sobre la superficie son iguales en el pcc y por tanto la carga superficial es neutra, de manera que la carga superficial del material es positiva para valores de pH menores al pcc, neutra cuando el pH es igual al pcc y negativa para valores de pH mayores (Navarrete et al., 2015).

Esta determinación brinda la posibilidad de que en soluciones acuosas donde el pH de la solución sea mayor que el pH pcc, la superficie de los adsorbentes quede cargada negativamente, ejerciendo atracciones electrostáticas sobre cationes presentes en la solución (Hernández et al., 2017).

### 1.6.2 Sitios ácidos y básicos

La denominada titulación de Boehm es un método químico para identificar grupos ácidos y básicos presentes en una muestra, funciona bajo el principio de que los grupos de oxígeno en las superficies pueden ser neutralizados por bases o ácidos de diferentes fortalezas, respectivamente (Álvarez, 2017). El hidróxido de sodio (NaOH) es la base más fuerte que generalmente se utiliza, y se supone que neutraliza todos los grupos ácidos, incluyendo fenoles y ácidos carboxílicos, mientras que el carbonato de sodio ($Na_2CO_3$) neutraliza los grupos lactónicos. Sin embargo, el ácido clorhídrico (HCl) es empleado para neutralizar todo tipo de bases.

### 1.6.3 Densidad aparente.

La densidad aparente es una medida del grado de empacamiento de un sólido en el interior de un recipiente. Principalmente cuando se trabaja en continuo, este parámetro es importante, ya que según la densidad del material, una misma cantidad de biosorbente ocupa un mayor o menor volumen en la columna (Martínez et al., 2014)

### 1.6.4 Densidad real

La densidad real, es la relación entre la masa o peso de las partículas y el volumen real que ocupan, siendo el volumen real el ocupado por el material sólido del sustrato, incluídos los poros cerrados. No seconsideran los poros intraparticulares abiertos, ni los interparticulares. Su valor es el propio delmaterial y no depende del grupo de compactación, ni del tamaño de la partícula, como sucedeen la densidad aparente (Domínguez, 2010).

### 1.6.5 Porosidad

El espacio poroso total o porosidad total de un sustrato es el porcentaje de su volumenque no se encuentra ocupado por material sólido (material mineral y materia orgánica) ycuantifica el espacio ocupado por sus poros (Ribeiro, 2010). El espacio poroso total es la relación entre el volumen de poros y el volumen aparente del sustrato, expresado como porcentaje en volumen. El espacio poroso total es la suma de la porosidad interparticular más la porosidadintraparticular, e informa sobre el volumen de sustrato que puede ser ocupado por agua y aire (Domínguez, 2010).

## 1.7 Conclusiones de parciales

1. La presencia de colorantes en aguas residuales industriales provoca afectaciones al medio ambiente, la sociedad y al hombre. Los tratamientos convencionales para tratar estos residuales no son los más adecuados para disminuir su concentración hasta los límites máximos permisibles de vertimiento.
2. La biosorción para la remoción de colorantes empleando BCA y RAS ocupan un lugar importante en el tratamiento de aguas industriales debido a su efectividad y su bajo costo.
3. El colorante azul de metileno es uno del más empleado en las industrias textiles a nivel mundial, a pesar de que provoca serias afectaciones en los cuerpos receptores, por lo cual debe ser removido de las aguas residuales.
4. En el proceso de biosorción influyen muchos factores, los más estudiados por diferentes investigadores son el pH, la concentración de biomasa, concentracion del colorante y temperatura.

# Capítulo 2: Estudios en discontinuo.

La realización de los estudios en discontinuos nos permite conocer como se desarrollan los procesos de biosorción. Nos brindan datos de vital importancia como la capacidad máxima de adsorción, el tiempo de contacto óptimo, el valor de la constante cinética y la naturaleza del proceso de ahí su importancia para lograr una mayor comprensión del proceso.

## 2.1. Equipamiento, materiales y sustancias empleadas.

Durante la realización de estos experimentos se emplea el siguiente equipamiento: Molino MF10 basic, tamiz Marui, balanza analítica Boeco, destilador WaterStill W 4000, espectrofotómetro Geaesys 20, pH-metro Hanna pH 213, zaranda Sartorius, estufa Binder, termostato Bourgeat.

Instrumentación y cristalería de laboratorio:

Erlenmeyers, matraces aforados, vasos de precipitado, probetas, agitadores de vidrio, goteros y embudos.

Los reactivos utilizados son:

Azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S.{}_3H_2O$), ácido clorhídrico 0,1 N, hidróxido de sodio 0,1 N, cloruro de sodio 0.1 M ácido sulfúrico y agua destilada.

## 2.2. Preparación y caracterización de los biosorbentes.

El RAS empleado, se obtuvo de un productor del municipio de Santa Clara perteneciente a la provincia de Villa Clara, el mismo fue recolectado días posteriores a la cosecha y sometido a operaciones antes de su utilización. Mientras que el BCA que se utiliza procede de la UEB Atención a productores ¨Elpidio Gómez¨ de la provincia de Cienfuegos.

La preparación que se realiza es:

1-Molienda. Se realiza la reducción de tamaño empleando un molino MF10 basic.

2-Tamizado. Se emplea un tamiz Marui empleando tamices de diámetros de 2 mm; 1 mm; 0,84 mm; 0,63 mm; 0,355 mm; y el producto del fondo del tamiz (menor que 0,34 mm).

3-Lavado. Se lavan con abundante agua.

4- Secado. Se seca en una estufa Binder a una temperatura de 50 °C por un tiempo de 48 h.

La distribución del tamaño de partícula obtenido para ambos materiales se muestra en la Figura 2,1 y 2,2 para el BCA y el RAS respectivamente se observa que la distribución de tamaño de partículas una vez tamizados de los biosorbentes resulta desigual obteniéndose mayores cantidades en los valores superiores a 2.5 mm y cantidades menores a medida que el tamaño de la partícula disminuye. Se decide no incluir los tamaños de partículas menores que 0,342 mm, pues las cantidades son muy escasas y no se toman los mayores tamaños debido a que entre menor sea el material mayor es la superficie específica, por esto se decide trabajar con los valores intermedios (0.35-0.63; 0.63-0.84; 0.84-1).

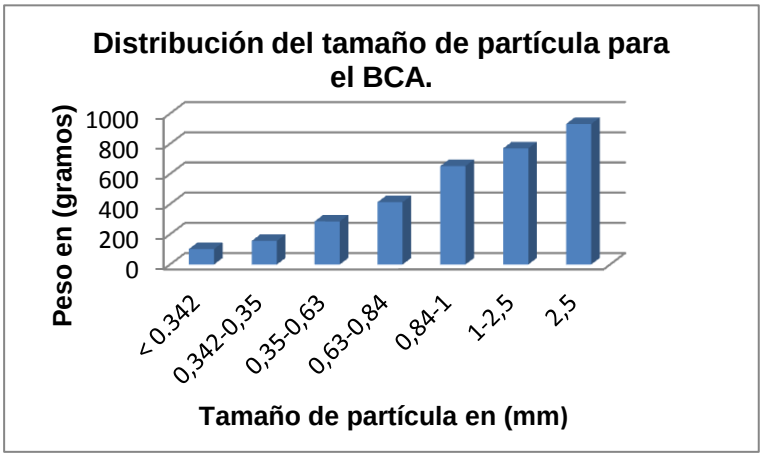



Figura 2,1. Distribución del tamaño de partículas del BCA tamizado.

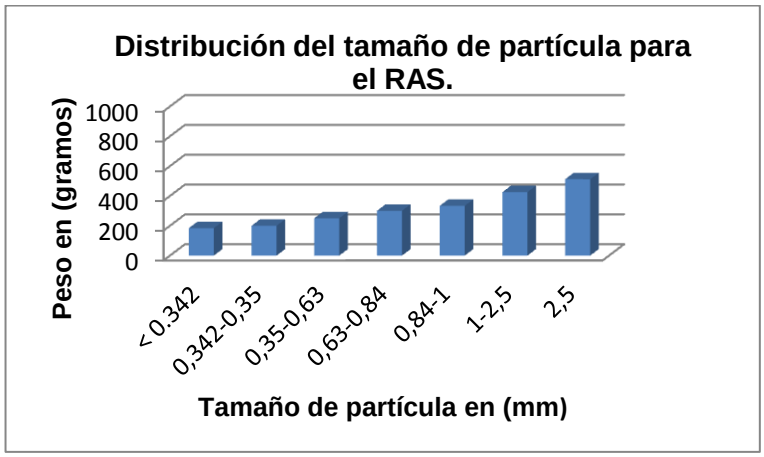



Figura 2,2. Distribución del tamaño de partículas del RAS tamizado.

**2.3. Determinación del punto de carga cero.**

Los experimentos se realizan con los dos materiales y con mezclas a composición de 60% y 40% de cada uno.

Para la determinación del punto de carga cero ($p_{CC}$) se pesan diferentes masas de bagazo desde 0,01 g a 1,00 g (8 muestras). Se colocan en Erlenmeyer de 50 mL y se le agregan 20,0 mL de NaCl a 0,1 M. Los frascos se tapan y se agitan manteniendo la temperatura a 30 ºC durante 48 h para que se equilibren las cargas de la materia. Pasadas las 48 h, se mide el pH de cada una de las muestras con el pH-metro Hanna pH 213. El punto de carga cero($p_{cc}$) corresponde al punto donde la curva de pH final en función del pH inicial corta la diagonal, a valores de pH superiores al punto de carga cero, en la superficie del biosorbente hay mayor concentración de grupos funcionales disociados con carga negativa y por debajo, predominan grupos funcionales disociados con carga positiva. Las Figuras 2,3; 2,4; 2,5; 2,6 muestra el punto de carga cero para los cuatros biosorbentes, se resume en la Tabla 2,1. El punto de carga cero nos brinda la información de que valores de pH superiores al punto de carga cero la superficie de los biosorbentes adquiere una carga neta negativa y presenta una carga neta positiva a valores de pH inferiores como en los cuatros materiales estudiados anteriormente. En otros estudios (Coca, 2015) y(Álvarez, 2017) reportan para el RAS y el BCA, valores del pH en el pcc en 7,5 y 6,1. Según (Bermejo, 2016) BCA y cáscara de cacao es de 6,08 y 7 respectivamente.

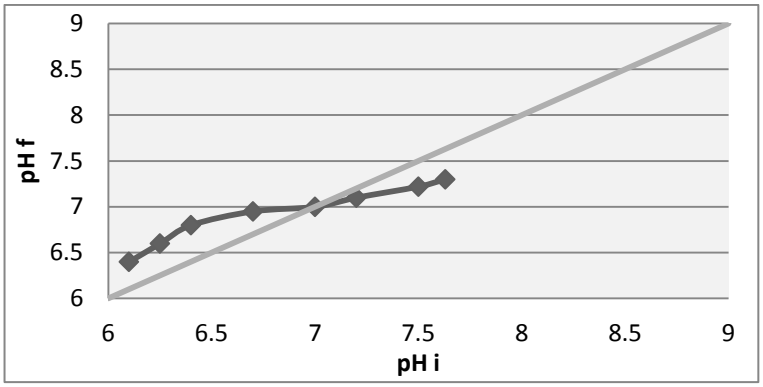



**Figura 2,3**. Punto de carga cero para el BCA.

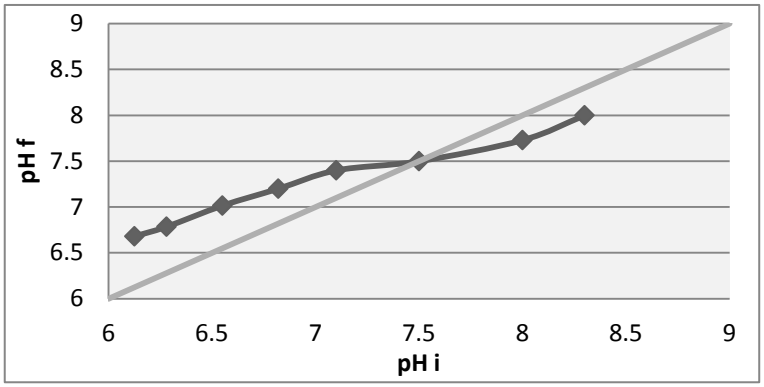



**Figura 2,4**. Punto de carga cero para el RAS.

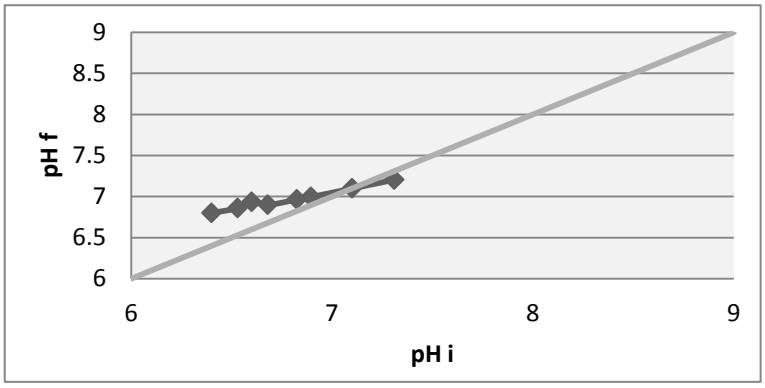



**Figura 2,5**. Punto de carga cero para mezcla en composición 60% de BCA.

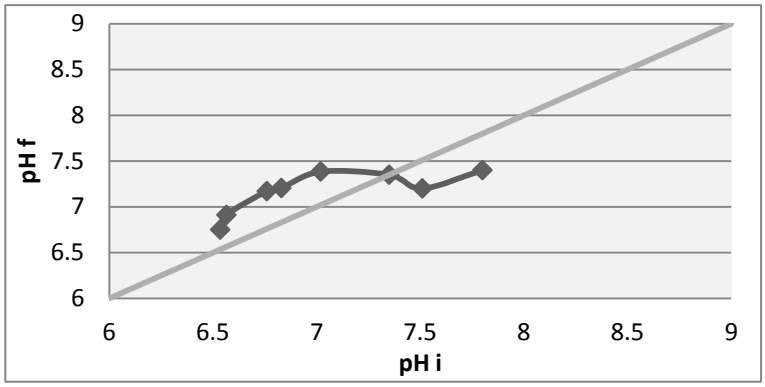



**Figura 2,5**. Punto de carga cero para mezcla en composición 40 % de BCA.

Tabla 2,1. Resumen de los $p_{cc}$ para cada uno de los biosorbentes.

| Material | $p_{cc}$ |
|---|---|
| BCA | 7 |
| RAS | 7.5 |
| 0.6 BCA | 7.1 |
| 0.4 BCA | 7.35 |

### 2.4 Sitios ácidos y básicos.

Los sitios ácidos y básicos en la superficie del biosorbente se determinan por el método de Boehm, que consiste en pesar 1,0 g de biosorbente, por duplicado; una cantidad se utiliza para determinar sitios ácidos y otra para sitios básicos. La primera cantidad de biomasa de cada biosorbente se coloca en un Erlenmeyer con 50,0 mL de hidróxido de sodio, NaOH, 0,1 N, y la segunda cantidad se coloca en un recipiente con 50,0 mL de ácido clorhídrico, HCl, 0,1 N. Las soluciones se tapan, se dejan a temperatura constante de 30 °C, durante 5 días y se agitan en la zaranda Sartorius. Pasados los 5 días se toman muestras de 10,0 mL de las soluciones y cada una se titula con la disolución estándar de hidróxido de sodio o ácido clorhídrico según sea el caso, midiendo durante la titulación el pH de la disolución con un pH-metro (Hanna pH 213).Los datos obtenidos en el laboratorio se pueden ver en el Anexo 1 para cada material y las curvas de titulación para la determinación de los sitios ácidos y básicos se representan en las Figuras 2,7; 2,8; 2,9; 2,10; 2,11; 2,12; 2,13; 2,14.

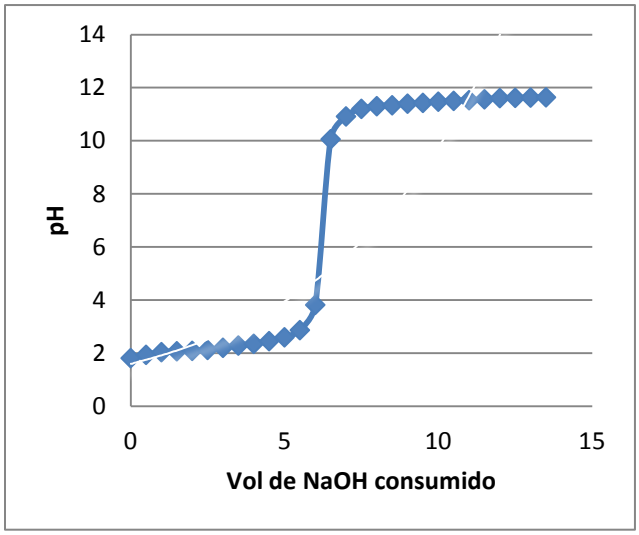



**Figura 2,7.** Curva de titulación para la determinación de los sitios básicos para el BCA.

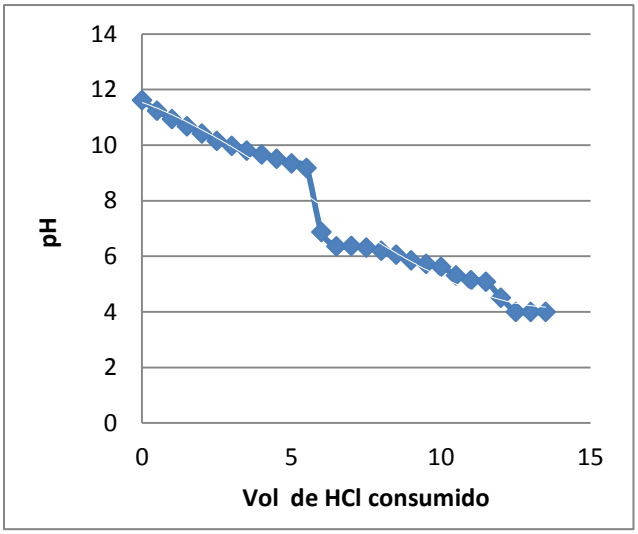



**Figura 2,8.** Curva de titulación para la determinación de los sitios ácidos para el BCA.

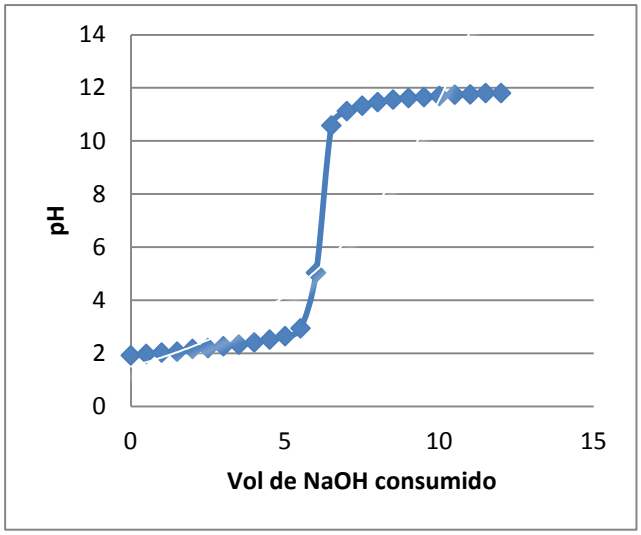



**Figura 2,9.** Curva de titulación para la determinación de los sitios básicos para el RAS.

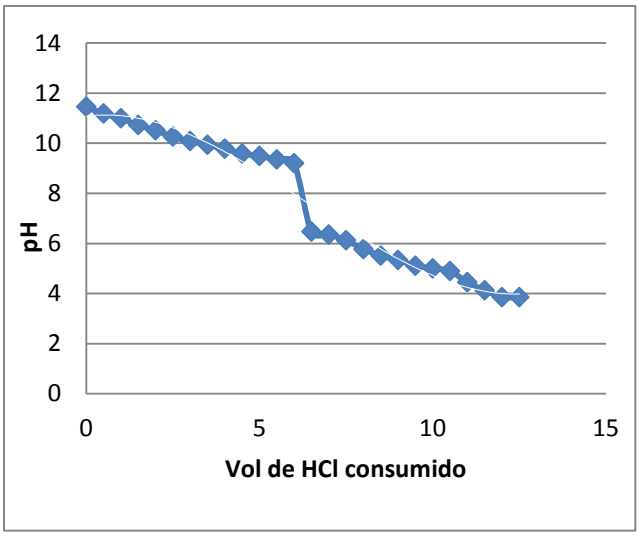



**Figura 2,10.** Curva de titulación para la determinación de los sitios ácidos para el RAS.

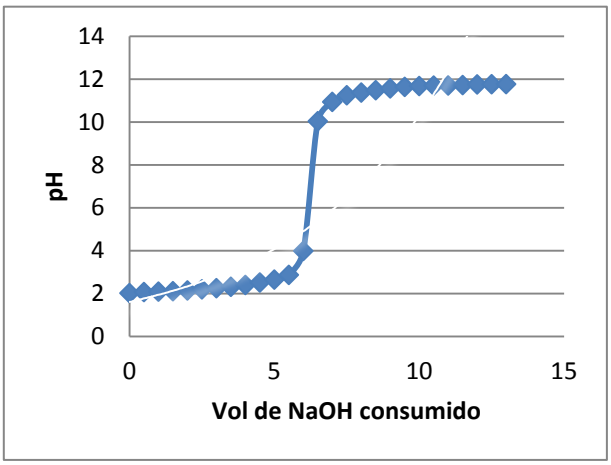



**Figura 2,11.** Curva de titulación para la determinación de los sitios básicos para mezcla de composición 60% de BCA.

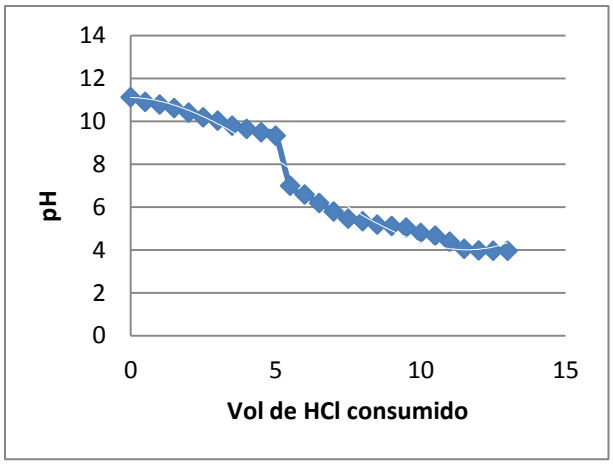



**Figura 2,12.** Curva de titulación para la determinación de los sitios ácidos para mezcla de composición 60% de BCA.

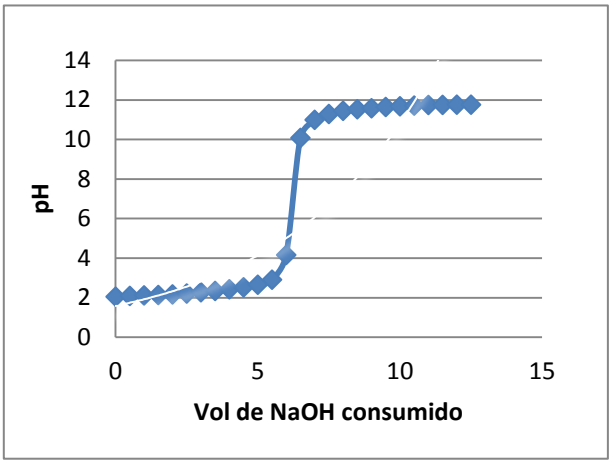



**Figura 2,13.** Curva de titulación para la determinación de los sitios básicos para mezcla de composición 40% de BCA.

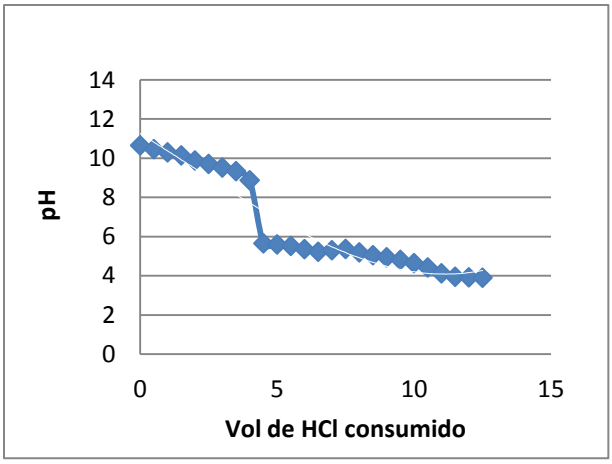



**Figura 2,14.** Curva de titulación para la determinación de los sitios ácidos para mezcla de composición 40% de BCA.

Mediante la Ecuación 2,1 se calcula la concentración (—) para los sitios ácidos y los sitios básicos.

(2,1)

Tabla 2.2. Resumen los sitios ácidos y básicos para cada biosorbente.

| Material | Sitios básicos(mEq/g) | Sitios ácidos(mEq/g) |
|---|---|---|
| BCA | 0.7 | 0.75 |
| RAS | 0.55 | 0.6 |
| 0.6 BCA | 0.65 | 0.72 |
| 0.4 BCA | 0.6 | 0.67 |

A pesar que no existe gran diferencia la concentración de grupos funcionales disociados con carácter ácido predomina con respecto a los sitios básicos; que un biosorbente sea totalmente ácido o básico depende de la concentración de estos grupos y de la fuerza de los mismos.

Estudios similares de (Giraldo and Moreno, 2004) reporta para carbón activado valores de 0,45 y 0,55 para los sitios básicos y ácidos respectivamente; para la cáscara de cacao(Bermejo, 2016) reporta los sitios ácidos - básicos en 0,60 mEq/g y 0,51 respectivamente. Para pericarpio de Zea mays, residuo de Medicago sativa y bagazo de Agave tequilana,(Rosas, 2012) obtiene 0,82 y 0,18; 0,78 y 0,18 y 0.87 y 0,04 de sitios ácidos y básicos respectivamente, refiere además que los biosorbentes presentaron un mayor contenido de sitios ácidos totales que de básicos, lo cual sugiere que presentan una mayor eficiencia para remoción de especies catiónicas.

### 2.5 Porosidad, densidad aparente y densidad real.

Porosidad

1. Extender la muestra de sólido sobre el periódico y poner a secar al sol
2. Vaciar el sólido en la probeta hasta alcanzar la marca de 50 mL
3. Agregar lentamente 50 mL de agua sobre la muestra de suelo.
4. Medir el volumen alcanzado al finalizar el vaciado.
5. Determinar el volumen que corresponde a los poros del sólido.

Densidad aparente.

1. Pesar la probeta.
2. Vaciar sólido en la probeta hasta la marca de 30 mL.
3. Volver a pesar.

4. Determinar la masa de sólido (peso de la probeta con sólido-peso de la probeta vacía).

5. Determinar densidad aparente.

Densidad real

1. Pesar la probeta
2. Vaciar sólido en la probeta hasta la marca de 30 mL.
3. Volver a pesar
4. Determinar la masa de sólido (peso de la probeta con sólido- peso de la probeta vacía)
5. Determinar el volumen de sólido sin aire
6. Determinar la densidad real del sólido.

Esta técnica es tomada de (Álvarez, 2017).

Tabla 2,3. Resumen de las propiedades.

| Material | Porosidad (%) | Densidad aparente ($kg/m^3$) | Densidad real ($kg/m^3$) |
|---|---|---|---|
| BCA | 32 | 73 | 146 |
| RAS | 24 | 71 | 131,2 |
| 0,6 BCA | 29 | 78 | 122,5 |
| 0,4 BCA | 26 | 68 | 102 |

**2.6. Análisis de la composición elemental de los biosorbentes.**

Este análisis se realiza utilizando un analizador elemental Fison's Instruments EA1108 CHNS, que permite realizar la determinación simultánea del porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en 15 minutos.

Procedimiento:

1) Se pesan 2 mg de muestra y se envuelven en una lámina de estaño.

2) Se quema la muestra en la lámina de estaño a 1000 ºC (el estaño al oxidarse hace subir la temperatura a 1800 ºC).

3) Los productos de esta reacción se pasan a través de óxido de wolframio para oxidar el100 % de la muestra.

4) Se hacen circular los gases a través de finos alambres de cobre para obtener $N_2$, $CO_2$, $H_2O$ y $SO_2$.

5) Los gases resultantes se introducen en una columna de cromatografía para separarlos generando una señal en un detector de conductividad térmica (TCD) que luego se procesa en un computador personal (PC).

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2,4 para el BCA y el RAS respectivamente, se puede apreciar el contenido de nitrógeno, carbono, hidrógeno, oxígeno y azufre en el bagazo y el RAS, así como la proporción en que los mismos se encuentran en estos biomateriales, siendo significativo el alto contenido de carbono y oxígeno, por otra parte, los niveles de hidrógeno y nitrógeno son pequeños y prácticamente despreciable el contenido de azufre.

Tabla 2,4. Composición elemental del bagazo y el RAS.

| Análisis de la composición elemental del BCA y el RAS. | | |
|---|---|---|
| **Compuesto** | **% que representa en el material** | **% que representan en el material** |
| **N** | 0,18 | 0,51 |
| **C** | 46,9 | 47,58 |
| **H** | 5,49 | 8,72 |
| **O** | 47,4 | 43,19 |
| **S** | Despreciables | Despreciables |

### 2.6 Preparación del colorante y de las curvas de calibración.

Se estudia en esta investigación el azul de metileno, debido a su amplio uso en las industrias textiles, alimenticias y de producción de pinturas, además de ser reconocido por su alta adsorción en sólidos.

Se prepara una solución patrón del colorante, para ello se pesa en una balanza analítica Boeco1g y se lleva a un matraz de 1000mL, la concentración másica de 1 g/L, a partir de esta solución se realiza la curva de calibración con las absorbancias obtenidas en el espectrofotómetro Rayleígh VIS-7236 siguiendo la absorbancia a la longitud de onda (λ=575 nm) determinada como se muestra en la Figura 2,15.

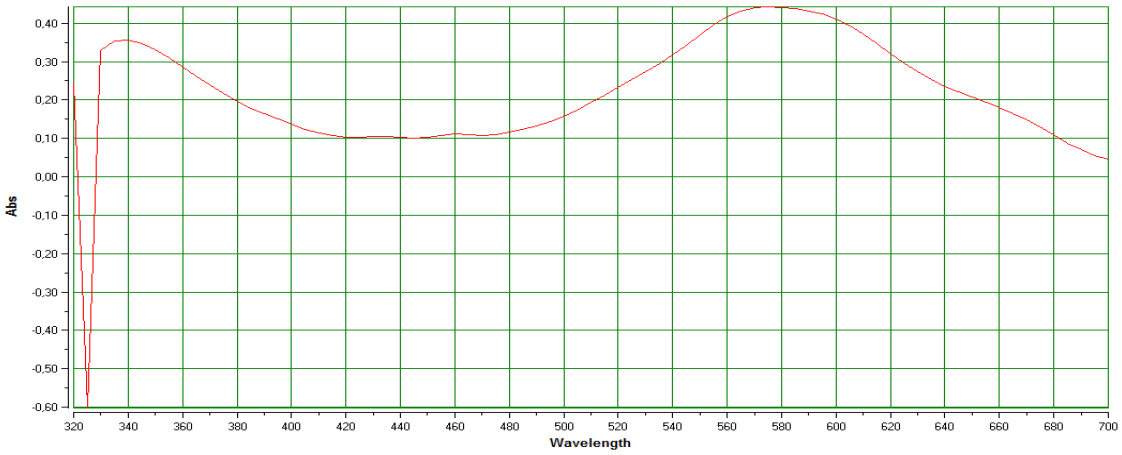



Figura 2,15. Barrido de la longitud de onda en los rangos de 320nm a 700nm para el colorante azul de metileno.

En la Figura 2,16 se muestra la curva de absorbancia obtenidas a diferentes concentraciones, en el Anexo 2 se exponen las concentraciones utilizadas y los valores de absorbancias obtenidos.

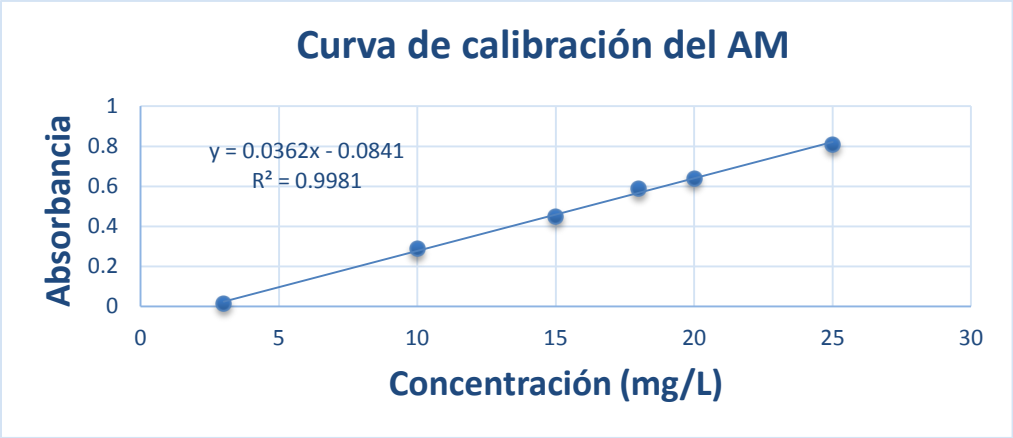



Figura 2,16. Curva de absorbancia obtenida a diferentes concentraciones de azul de metileno en los rangos de 0 a 25 mg/L, en la longitud de onda de 575 nm.

### 2.7. Estudio de la influencia del tamaño de partícula.

Para la realización de este estudio se tomaron tamaños de partículas correspondientes a los valores de (0,84-1) mm, (0,63-0,84) mm y (0,35-0,63) mm para determinar la influencia de este factor en la operación de biosorción. Para ello se fijan las siguientes variables (pH, $C_o$ de biosorbente, rpm) en los rangos óptimos determinados a temperatura (T=30°C)

establecidos por (Coca, 2015). En el Anexo 3 se muestra las fotos de los diferentes materiales con los que se va a trabajar.

El estudio se realiza durante (1h) para los cuatros materiales una vez concluido el tiempo establecido para el experimento se calcula el % de remoción por la Ecuación 2,2.

——— (2,2)

Los estudios realizados para la remoción de azul de metilo con concentración inicial de 500 mg/L para distintas granulometrías de los biosorbentes reflejan, como se observa en las Figuras 2,17; 2,18; 2,19 y 2,20 que para partículas de menor tamaño (0,35-0,63 mm) se alcanzan las mayores remociones de color, lo que se corresponde con fenómenos de transferencia de masa principalmente por difusión. Los % de remoción van disminuyendo en la medida que la granulometría es superior. Para el RAS se obtienen los menores valores de remoción, con una media de 70,47%, indicando que el mismo es menos eficaz que el BCA para la remoción de AM a concentraciones iniciales de 500 mg/L.Similar comportamiento presentan los estudios de (Rosas, 2012),(Rincon, 2010) y (Chowdhury et al., 2015)que han observado que esta capacidad aumenta al reducir el tamaño de la partícula, ya que el área de los poros puede ser más accesible y el área de contacto es mayor.

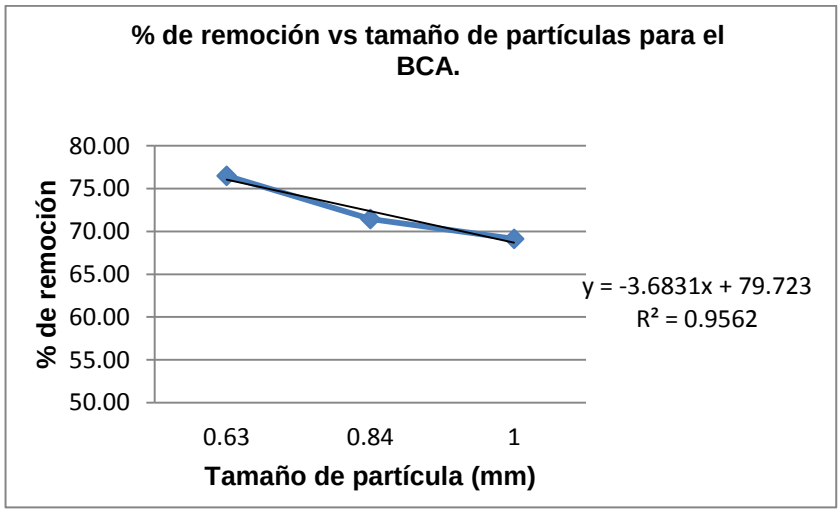



Figura 2,17. % de remoción para diferentes granulometrías de BCA.

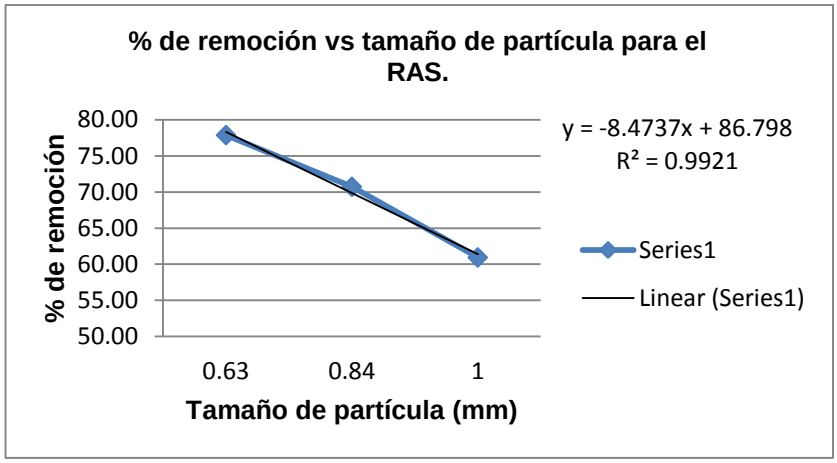



Figura 2,18. % de remoción para diferentes granulometrías de RAS.

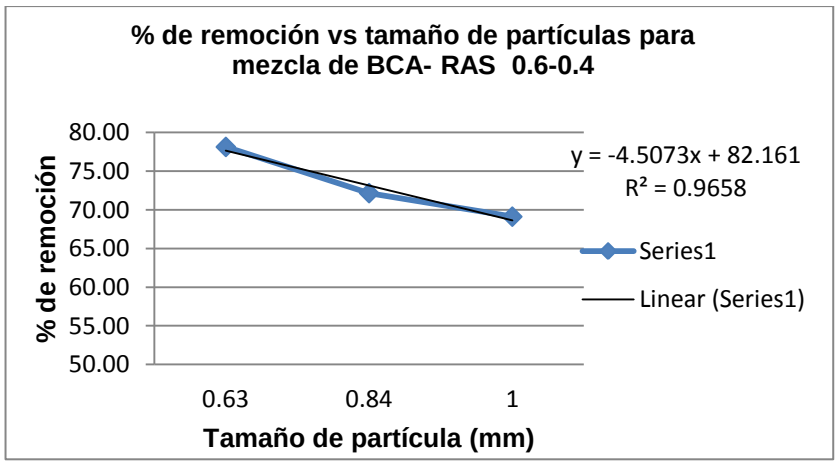



Figura 2,19. % de remoción para diferente granulometría de mezcla 60% de BCA-40% de RAS.

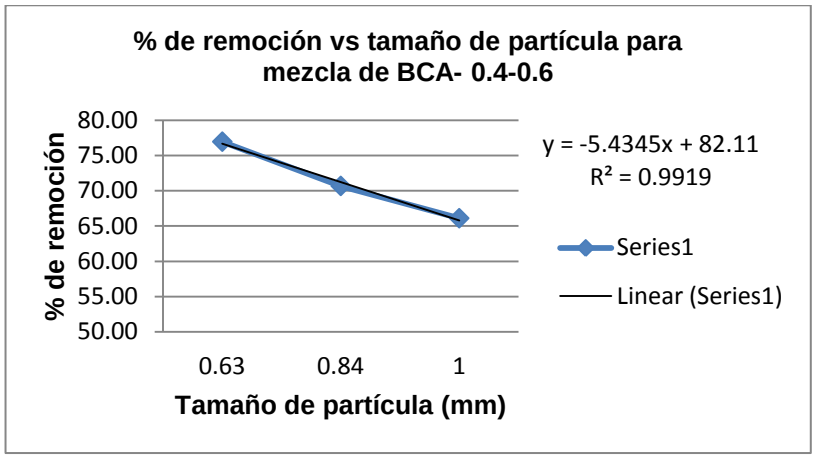



Figura 2,20. % de remoción para diferente granulometría de mezcla 40% de BCA-60% de RAS.

La Figura 2,21 resume los comportamientos expuestos y en la misma se observa que efectivamente, los valores mayores de remoción se logran con el bagazo puro.

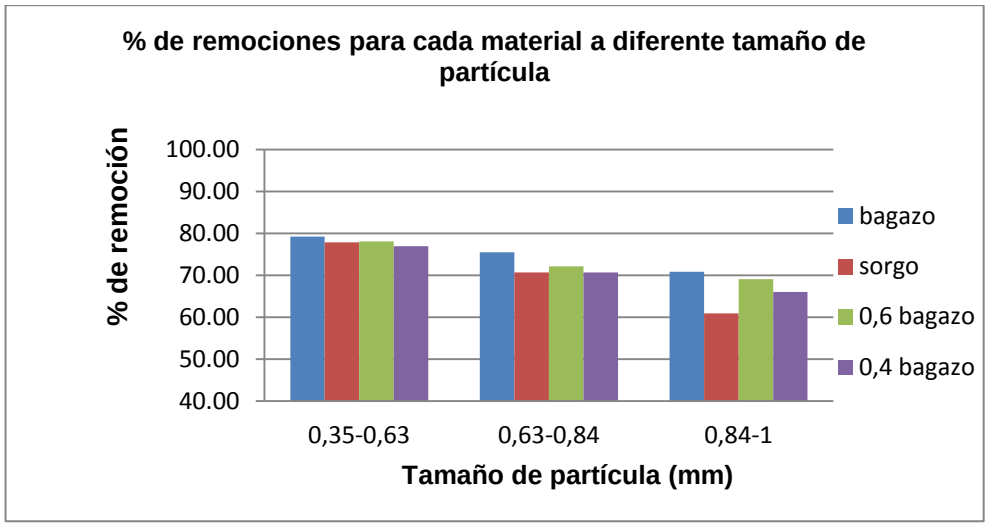



Figura 2,21. % de remociones para cada material a diferente tamaño de partícula.

### 2.8 Estudio de la influencia del tiempo de contacto.

Para determinar el tiempo de contacto óptimo para cada biosorbente en el proceso de biosorción, se toman intervalos de tiempo de 0a 300 min, manteniendo el pH en 5, la concentración de biosorbente en 10 g/L, la agitación en 80 rpm, tamaños de partículas comprendidos entre (0,35-0,63) mm y la temperatura a 30 °C. Los resultados para el BCA el cual logro los mayores % de remoción se muestran en la Figura 2,22.

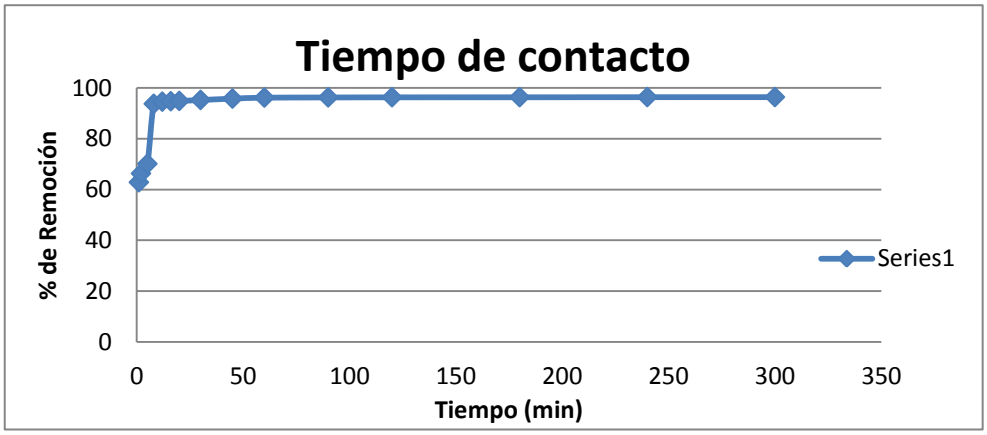



**Figura 2,22.** Determinación del tiempo de contacto óptimo para el proceso de biosorción de azul de metileno empleando bagazo.

Se observa que los % de remoción son altos desde los primeros instantes en que se ponen en contacto el material biosorbente con las soluciones acuosas de azul de metileno, comienzan en 62 % desde los primeros minutos y posteriormente van ascendiendo hasta el orden de 96 %, haciéndose constante al cabo de 50 minutos. Los tiempos de contacto para los demás materiales se pueden ver en el Anexo 4. La mayor tasa de remoción en los primeros minutos puede deberse a que inicialmente hay un mayor número de sitios vacantes disponibles en la etapa inicial, luego los sitios vacantes van disminuyendo hasta que se alcanza el equilibrio, para presentar finalmente una saturación de los sitios activos.

**2.9 Determinación de la cinética de biosorción.**

Para la determinación del modelo cinético se toman diferentes tiempos en los intervalos de 0a 300 min, con un pH de 5, una concentración de biomasa de 10 g/L, una agitación de 80 rpm y una concentración de azul de metileno de 300 ppm. Una vez establecidos los parámetros se procede a la realización del experimento.

Concluido el tiempo establecido para cada muestra se determina la capacidad de sorción en el tiempo (  ) mediante la Ecuación 2,3.

——— (2,3)

, 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)

Una vez procesados los datos se realiza el ajuste de los mismos de acuerdo a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden.

El modelo de pseudo-primer orden se expresa:

— (2,4)

, (Capacidad de sorción en el equilibrio)

, (Capacidad de sorción en el tiempo)

$K_1$, (constante de tiempo )

Integrando la ecuación anterior se obtiene:

(2,5)

El modelo de pseudo-segundo orden se puede simular mediante la siguiente Ecuación:

(2,6)

, cantidad de colorante adsorbida en el tiempo (mg/g)

t, tiempo (min)

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

$K_2$ , constante cinética (g/mg-min)

La ecuación de Elovich ha sido ampliamente utilizada para describir la cinética de quimisorción de gases en superficies sólidas. Muchos autores han aplicado este modelo para simular la cinética de sorción en fase líquida ejemplo (Lara, 2008). El modelo puede ser representado mediante la Ecuación 2,7.

(2,7)

a, velocidad de sorción inicial mg/g*min

b, extensión de la superficie ocupada g/mg

$q_t$, capacidad de sorción en el tiempo mg/g

t, tiempo (min).

El modelo de difusión intrapartícula propuesto por Weber y Morris se prueba para la difusión demecanismo. La Ecuación 2,8 describe su comportamiento.

(2,8)

Qt, capacidad de sorción en el tiempo (mg/g)

Kw, es la constante de velocidad de difusión intrapartícula en ($mg/g*min^{0,5}$).

El resultado de todos los experimentos se puede observar en la tabla 2,8, se ajustan mejor al modelo de pseudo-segundo orden dando un coeficiente de regresión igual a 1, en el caso del BCA y 0,999 para los demás biosorbentes lo que es prácticamente igual al modelo teórico, se muestra en la Figura 2,23 para el bagazo. Los demás modelos tienen coeficientes diferentes al hacer el ajuste, de manera general el de Elovich es el que sigue en resultados con valores superiores a 0,827. Analizando por biosorbentes, los segundos mejores ajustes son: para el bagazo el de pseudo-primer orden; para el sorgo y la mezcla 0,6 bagazo es Elovich y para la mezcla 0,4 bagazo es Weber-Morris. En el Anexo 5 se encuentra el modelo de pseudo segundo orden ajustado a los otros biosorbentes, así como los ajustes a los demás modelos para cada material.

Tabla 2,5. Resultados obtenidos al graficar los datos empleando las ecuaciones 2,4; 2,6; 2,7 y 2,8 que representan los modelos cinéticos.

| Material | Modelos cinéticos | $R^2$ | $K_1$ (—) | ——— | ——— | ——— |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bagazo** | Pseudo-primer orden | 0,919 | 0,025 | - | - | - |
| | Pseudo-segundo orden | 1 | - | 0,033 | - | - |
| | Elovich | 0,910 | - | - | 0,178 | - |
| | Weber-Morris | 0,722 | - | - | - | 0,074 |
| **Sorgo** | Pseudo-primer orden | 0,860 | 0,017 | - | - | - |
| | Pseudo-segundo orden | 0,999 | - | 0,036 | - | - |
| | Elovich | 0,948 | - | - | 1,82 | |
| | Weber-Morris | 0,866 | - | - | - | 0,909 |
| **Mezcla 0,6 bagazo** | Pseudo-primer orden | 0,784 | 0,034 | - | - | - |
| | Pseudo-segundo orden | 0,999 | - | 0,034 | - | - |
| | Elovich | 0,827 | - | - | 2,39 | - |
| | Weber-Morris | 0,789 | - | - | - | 0,136 |
| **Mezcla 0,4 bagazo** | Pseudo-primer orden | 0,868 | 0,025 | - | - | - |
| | Pseudo-segundo orden | 0,999 | - | 0,034 | - | - |
| | Elovich | 0,869 | - | - | 2,28 | - |
| | Weber-Morris | 0,917 | - | - | - | 1,385 |

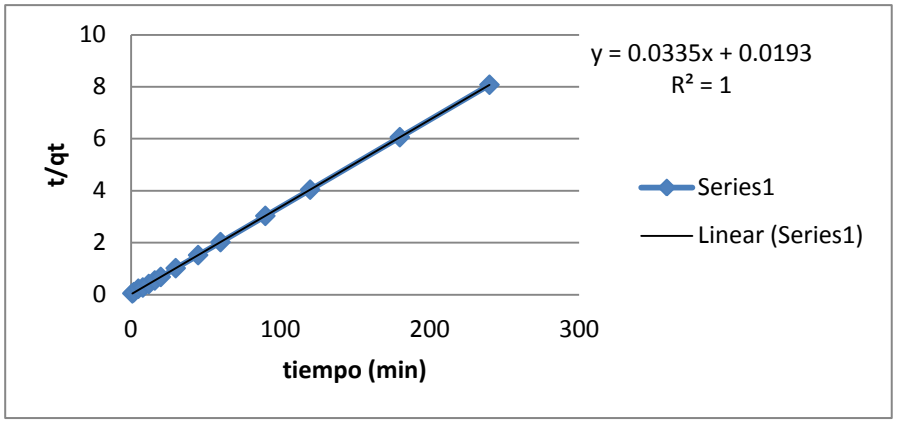



Figura 2,23**.** Ajuste del proceso de biosorción de azul de metileno con BCA, modelo de pseudo-segundo orden a pH 5, concentración de 10g/L, agitación de 80 rpm y temperatura de 30°C.

**2.10. Estudio termodinámico.**

El equilibrio termodinámico del proceso de biosorción es de vital importancia en los estudios en discontinuo, pues nos da una medida de la capacidad máxima de adsorción del material seleccionado como biosorbente$q_{max}$(mg/g), así como el modelo al cual más se ajusta el proceso en cuestión.

Para la realización de los experimentos se toman 5 soluciones de concentraciones 13, 25, 50, 75 y 100 ppm a las temperaturas de 30, 45 y 60 °C durante 1 h.

Posteriormente se calcula la cantidad de colorante adsorbida en el tiempo $q_t$ (mg/g) con este parámetro, se procede a la linealización de las isotermas de Langmuir y Freundlich.

Mediante la Ecuación 2,2 se calcula los % de remoción.

La isoterma de Langmuir puede ser representada mediante la siguiente expresión:

(2,9)

$q_e$, es el equilibrio alcanzado del adsorbato en el adsorbente (mg/g).

$q_{max}$, es la máxima capacidad de adsorción (mg/g).

Ce, es la adsorción en equilibrio del adsorbato en solución (mg/L)

b, energía relativa de adsorción (L/mg)

Linealizando la Ecuación 2,9 se obtiene la siguiente expresión:

(2,10)

Al graficar ($C_e/q_e$vs $C_e$) se determinan los valores de b y $q_{max}$.

Por otra parte, la isoterma de Freundlich se representa mediante la Ecuación 2,11

– (2,11)

$q_e$, es el equilibrio alcanzado del adsorbato en el adsorbente (mg/g).

$C_e$, es la adsorción en equilibrio del adsorbato en solución (mg/L).

K, (cte), capacidad de adsorción

n, (cte), intensidad de adsorción.

La isoterma de Freundlich linealizada queda expresada de la siguiente manera:

– (2,12)

Las constantes K y n, se calculan al graficar log (qe) vs log (Ce)

En las Tablas 2,12 y 2,13se muestran los resultados obtenidos al graficar las expresiones que representan las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich linealizadas para el RAS.

El gráfico 2,17, proporciona una línea recta con pendiente 1/Qm e intercepto 1/b*Qm.

Del gráfico 2,18 se obtiene el valor de K aplicando antilogaritmo al intercepto, y el valor de n se obtiene con el inverso de la pendiente.

Tabla 2,12. Coeficiente de correlación y constantes de las isotermas de Langmuir.

| Isoterma de Langmuir | | | |
|---|---|---|---|
| **Temperatura (°C)** | **$R^2$** | **(mg/g)** | **b (L/mg)** |
| **30°C** | 0,953 | 21,28 | 0,0037 |
| **45°C** | 0,981 | 22,22 | 0,0036 |
| **60°C** | 0,965 | 21,74 | 0,0037 |

Tabla 2,13. Coeficiente de correlación y constantes de las isotermas de Freundlich.

| Isoterma de Freundlich | | | |
|---|---|---|---|
| **Temperatura (°C)** | **$R^2$** | **K** | **n** |
| **30°C** | 0,999 | 0,069 | 0,930 |
| **45°C** | 0,999 | 0,072 | 0,940 |
| **60°C** | 0,999 | 0,071 | 0,934 |

Las Figuras 2, 24 y 2,25 muestran las isotermas de Freundlich y de Langmuir a 60°C. Las restantes isotermas se pueden ver en el Anexo 6.

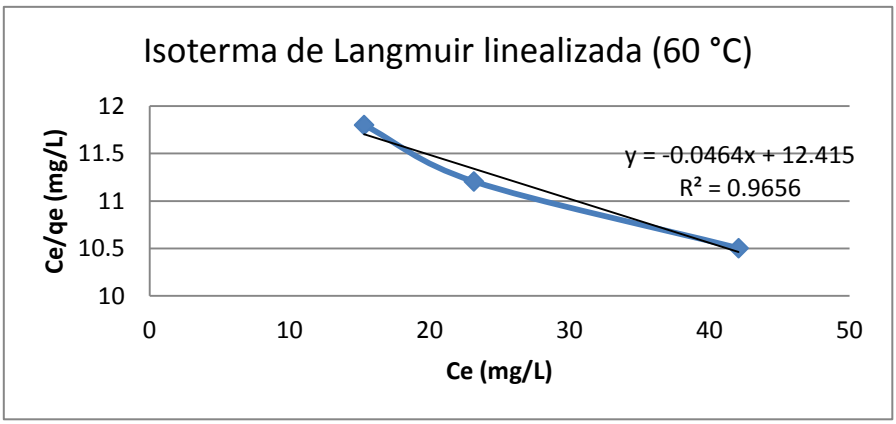



Figura 2,24. Isoterma de Langmuir a 60°C para el proceso de biosorción de AM con RAS a pH 5, concentración de 10g/L, agitación de 80 rpm y temperatura de 60°C.

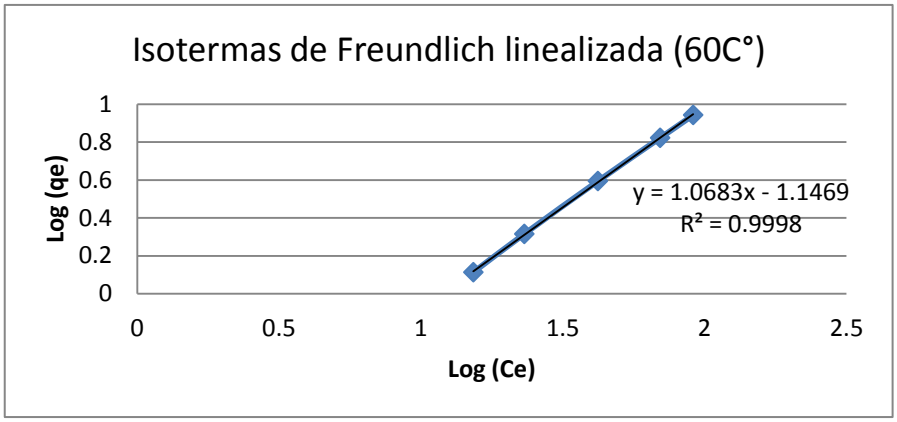



Figura 2,25. Isoterma de Freundlich a 60°C para el proceso de biosorción de azul de metileno con sorgo a pH 5, concentración de 10g/L, agitación de 80 rpm y temperatura de 60°C.

Obtención de parámetros termodinámicos a partir del modelo de Langmuir para el RAS.

Los valores obtenidos para la constante b de Langmuir, pueden ser utilizados para calcular cambios de entalpía (ΔH), energía libre (ΔG) y entropía (ΔS) de acuerdo con la Ecuación 2,13 y 2,14.

(2.13)

— — (2,14)

Donde R es la constante universal de los gases: ——

T, es la temperatura en K

En el caso específico de los valores correspondientes a ΔH y ΔS se obtienen de la pendiente y el intercepto de la ecuación obtenida tras graficar los valores de ΔG vs T (K). Los valores correspondientes a los parámetros termodinámicos del proceso de biosorción de AM con RAS se muestran en la Tabla 2,14.

Tabla 2,14. Parámetros termodinámicos del proceso de biosorción de azul de metileno con RAS a pH 5, concentración de 10g/L, agitación de 80 rpm y diferentes temperaturas.

| Parámetros termodinámicos. | | | |
|---|---|---|---|
| **Temperatura (°C)** | **ΔG (KJ/mol)** | **ΔH (KJ/mol)** | **ΔS (J/mol*K)** |
| **30** | 14,11 | 0,046 | 0,002 |
| **45** | 14,60 | | |
| **60** | 15,50 | | |

El valor positivo de la entalpía refleja la naturaleza endotérmica del proceso de biosorción de azul de metileno. Por otra parte, podemos observar que los valores positivos de la energía libre indican que el proceso es no espontáneo, por lo cual a estas condiciones no ocurre ninguna reacción, solo adsorción física. Los valores positivos de la entropía ΔS reflejan una afinidad de los sitios de adsorción por la molécula de azul de metileno y una mayor aleatoriedad en la interface sólido/solución del proceso.

En las Tablas 2,9 y2,10 se muestran los resultados obtenidos al graficar las expresiones que representan las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich linealizadas para el BCA estos datos son tomados de referencia de (Ojeda, 2011).

Tabla 2,9. Coeficiente de correlación y constantes de las isotermas de Langmuir.

| Isoterma de Langmuir | | | |
|---|---|---|---|
| **Temperatura (°C)** | **$R^2$** | **(mg/g)** | **b (L/mg)** |
| **28°C** | 0,920 | 0,015 | 10,60 |
| **40°C** | 0,904 | 0,001 | 7,68 |
| **50°C** | 0,884 | 0,002 | 15,44 |

Tabla 2.10. Coeficiente de correlación y constantes de las isotermas de Freundlich.

| Isoterma de Freundlich | | | |
|---|---|---|---|
| **Temperatura (°C)** | **$R^2$** | **K** | **n** |
| **28°C** | 0,954 | 0,0139 | 1,22 |
| **40°C** | 0,944 | 0,0007 | 0,46 |
| **50°C** | 0,920 | 0,0003 | 0,43 |

Tabla 2,11. Parámetros termodinámicos del proceso de biosorción de azul de metileno con BCA a pH 5, concentración de 10g/L, agitación de 80 rpm y diferentes temperaturas.

| Parámetros termodinámicos. | | | |
|---|---|---|---|
| **Temperatura (°C)** | **ΔG (KJ/mol)** | **ΔH (KJ/mol)** | **ΔS (J/mol*K)** |
| **28** | -5,91 | 0,062 | -13,19 |
| **40** | -5,3 | | |
| **50** | -7,36 | | |

El valor positivo de la entalpía refleja la naturaleza endotérmica del proceso de biosorción de azul de metileno. Por otra parte, podemos observar que los valores negativos de la energía libre indican la presencia de un proceso espontáneo. Los valores negativosde la entropía ΔS reflejan que el proceso es irreversible.

### 2.11. Conclusiones parciales.

1. El punto de carga cero es 7 para el BCA, 7,5 para el RAS, 7,1 para la mezcla de composición 0,6 de BCA y 7,35 para la mezcla de 0,4 de BCA. En lo que respecta a la estructura química de los biosorbentes, todos poseen mayor cantidad de sitios ácidos.
2. Los porcientos de C y $O_2$, obtenidos en el análisis elemental, son de 46,9 % y 47,4 % para el BCA y 47,48 % y 43,19 % para los RAS respectivamente. Todas estas particularidades confirman similitud entre los compuestos estudiados.
3. El tamaño de partícula óptimo para los cuatro biosorbentes es 0,35-0,63, lo cual confirma que con la disminución del tamaño de partícula aumenta la remoción de AM.

4. El estudio de la cinética de biosorción indica que predomina un comportamiento según el modelo de pseudo segundo orden con coeficiente de correlación de 1 para el BCA y 0,999 para el RAS y las mezclas de ambos.
5. Se aplicaron los modelos de Freundlich y Langmuir, se logra un mejor ajuste al modelo de Freundlich, los parámetros obtenidos demuestran buena capacidad y afinidad de la biomasa por moléculas en solución obteniéndose un qmáx de 22,22 mg/g para el RAS.

# Capítulo 3: Análisis de la capacidad de remoción.

## 3.1 Diseño experimental para el bagazo, el sorgo y sus mezclas.

Se aplica un diseño experimental $3^2$ para estudiarla influencia de las variables seleccionadas y sus interacciones. Las variables y los valores de los niveles se muestran en la tabla 3,1. La variable respuesta que se determina es % de remoción, el cual se calcula por laEcuación2,2.

—— (2,2)

c, concentración inicial del colorante.

$c_f$, concentración final del colorante.

Tabla 3,1. Variables estudiadas en el diseño experimental.

| Variables | Valor bajo | Valor medio | Valor alto |
|---|---|---|---|
| **C (mg/L)** | 100 | 300 | 500 |
| **pH** | 2 | 5 | 9 |

Mediante el software Statgraphics Plus 5.1 se construye la matriz experimental que sirve de base para la realización de los experimentos, en el Anexo 7 aparecen los % de remoción obtenidos para cada uno de los biosorbentes, aplicando la ecuación 2.2, con todas sus combinaciones. Algunas de las opciones de análisis de los resultados aparecen a continuación.

En el diagrama de Pareto se muestra, que factores tienen un efecto significativo sobre la adsorción de azul de metileno, cada uno de los factores estimados se encuentra en orden decreciente de importancia. Para determinar que un factor sea significativo, el diagrama de barras debe sobrepasar la línea vertical que representa el 95% de la confiabilidad de los resultados del modelo; la longitud de cada barra es proporcional al efecto estandarizado, el cual es el efecto estimado dividido entre su error estándar. La línea vertical se utiliza para indicar cuales efectos son estadísticamente significativos, cualquier barra que se extienda

más allá de la línea corresponde a efectos que son estadísticamente significativos con un de nivel de confianza del 95,0%. En las Figuras 3,1; 3,2; 3,3; 3,4 se representa para cada material, se observa que la variable con más influencia sobre la adsorción de azul de metileno es el pH para el RAS y las mezclas de ambos materiales y la concentración de AM para el BCA. El orden de significancia para las interacciones son pH-pH y pH- concentración de AM.

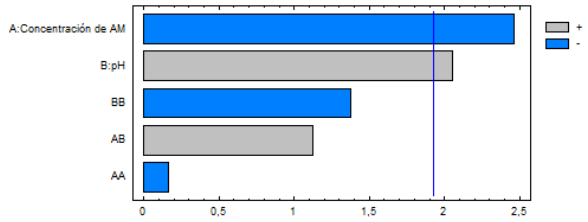



Figura 3,1. Diagrama de Pareto para el BCA.

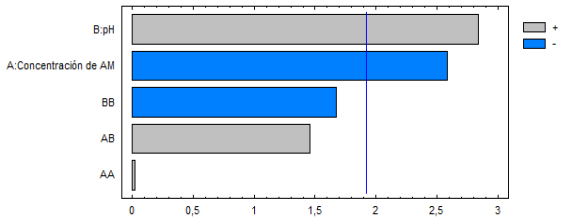



Figura 3,3. Diagrama de Pareto para mezcla de 0,6 de BCA.

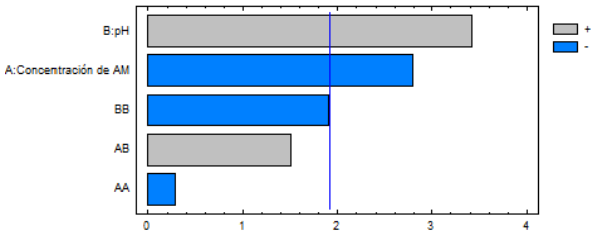



Figura 3,2. Diagrama de Pareto para el RAS.

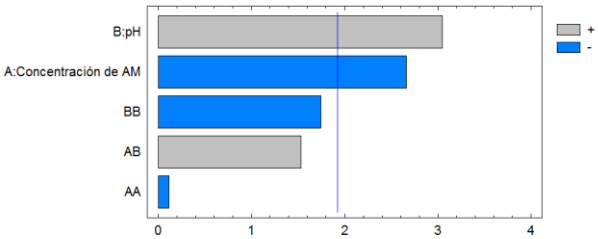



Figura 3,4. Diagrama de Pareto para mezcla de 0,4 de BCA.

En las Figuras 3,5; 3,6; 3,7; 3,8 se muestra la superficie de respuesta, en los que se han combinado los dos factores principales y la respuesta para tener una idea mucho más clara de los valores en los cuales las variables tienen una mayor incidencia en los % de remoción, la mayor influencia está dada por el efecto del pH y la concentración en el valor intermedio (5) y (300 mg/L).

# Capítulo 3: Análisis de la capacidad de remoción.

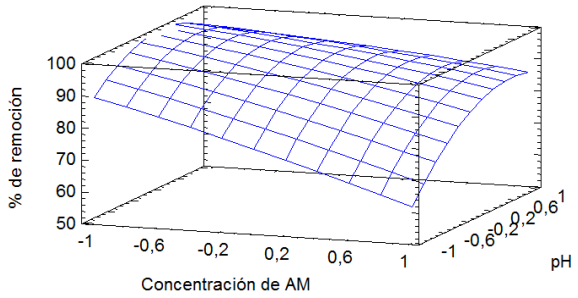



Figura 3,5. Gráfico de Superficie de respuesta para el BCA.

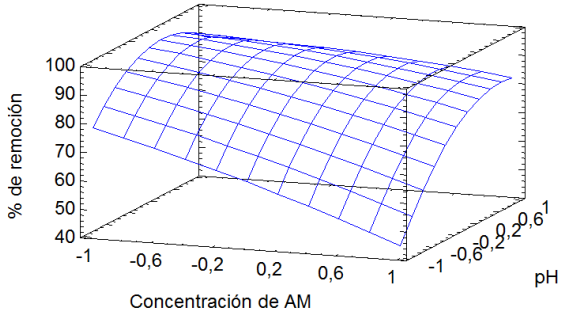



Figura 3.6. Gráfico de Superficie de respuesta para el RAS.

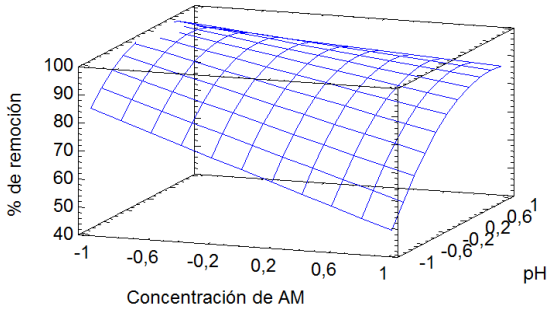



Figura 3,7. Gráfico de Superficie de respuesta para mezcla de 0,6 BCA.

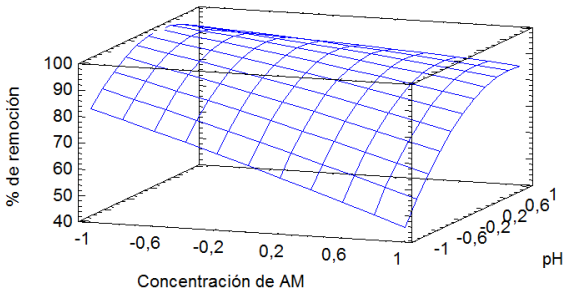



Figura 3,8. Gráfico de superficie de respuesta para mezcla de 0,4 BCA.

Se realizan otros análisis que se usan para ayudar a visualizar la contribución de cada factor a la variabilidad total, se exponen en las figuras 3,9, 3,10, 3,11, y 3,12 los resultados obtenidos para el BCA, los demás resultados aparecen en el Anexo 8.

El gráfico multivarible corrobora que para el pH 2 las mayores remociones se obtienen para la menor concentracion, decreciendo en la medida que se incrementa esta. Para los pH 5 y 9 el comportamiento es silmilar, pero difiere del anterior porque la mayor remoción es para la concentración intermedia.

# Capítulo 3: Análisis de la capacidad de remoción.

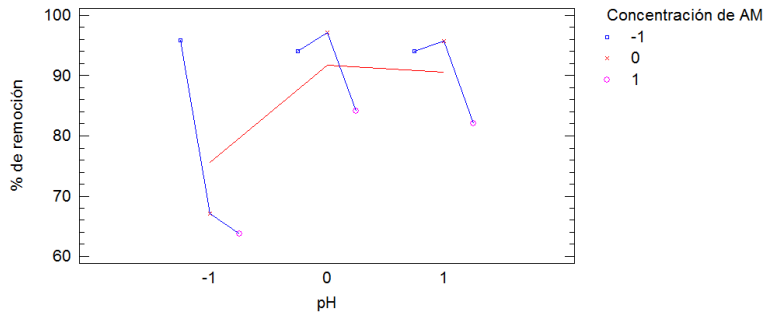



Figura 3,9. Gráfico multivariable obtenido a partir del análisis experimental de los estudios en discontinuo del BCA.

El diagrama de efectos pricipales es una representación de como influye cada variable en los porcientos de remoción y muestra la tendencia de las mismas, las remociones disminuyen con el aumento de la concentración de AM y se observa como el pH tiene una tendencia de lograr las mejores remociones en el valor intermedio,5, los otros dos niveles quedan por debajo.

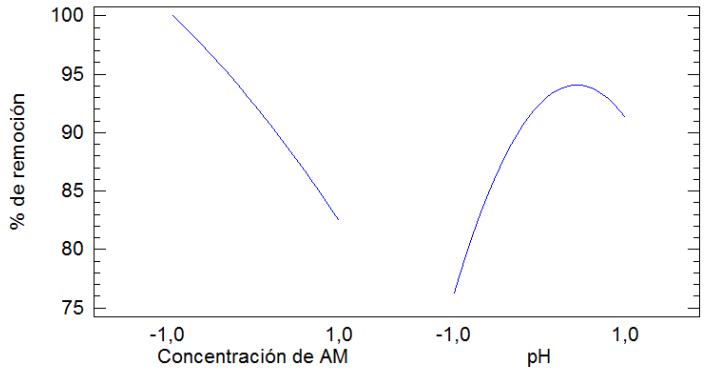



Figura 3,10. Efectos principales en la remoción de AM con BCA.

Mediante el diagrama de cajas y bigotes se obseva la distribución de los puntos por nivel hasta el valor máximo que se alcanza en las remociones. Para la gráfica de % de remoción contra concentración de AM y % de remoción contrapH se muestra que las mayores remociones se alcanzan en los niveles intermedios.

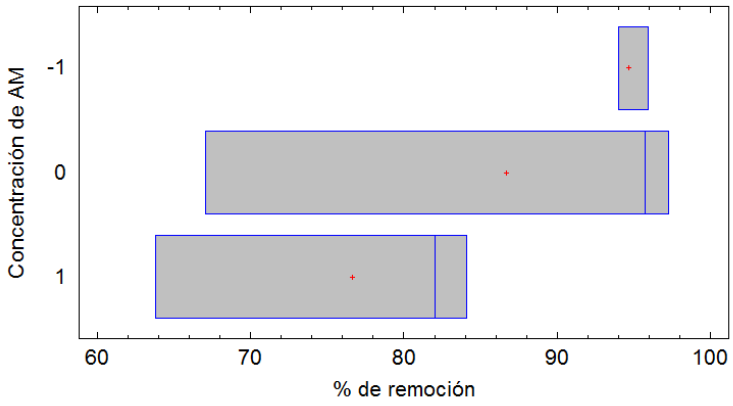



Figura 3,10. Diagrama de cajas y bigotes para la remoción de AM con BCA teniendo en cuenta la concentración de AM.

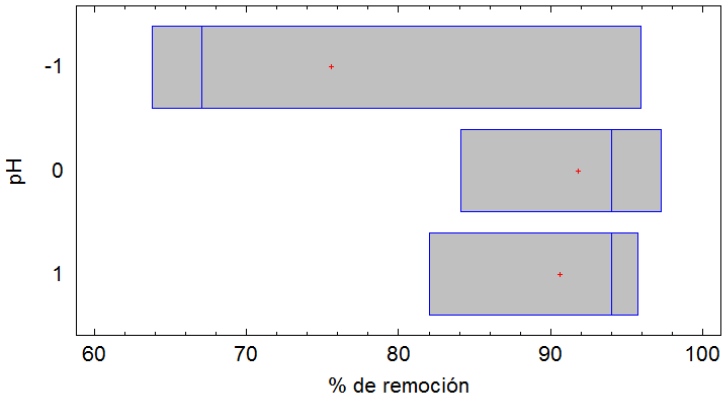
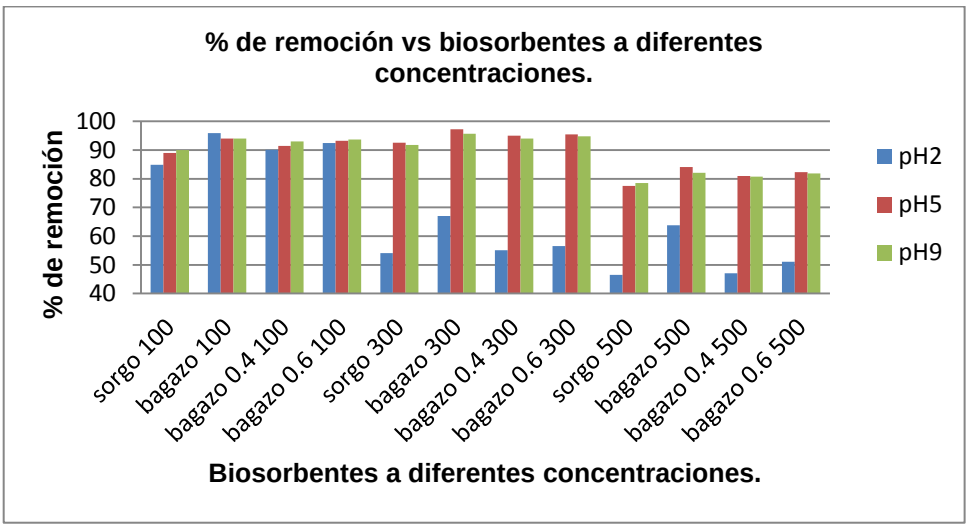



Figura 3,11. Diagrama de cajas y bigotes para la remoción de AM con BCA teniendo en cuenta el pH.

A pesar de la variabilidad biológica que presentanlos materiales lignocelulósicossu empleo como adsorbentes de bajo costo para la eliminación de colorantes en agua presenta características atractivas. El empleo de todas las herramientas estadística antes expuestas permite considerar la viabilidad del uso del BCA, pues las mejores remociones se lograron con el BCA y las mezclasen la medida que el mismo se encuentra en mayor proporción, esta tendencia se cumplió en todos los experimentos.

Al analizar los resultados que brinda la figura 3,12 podemos ver que los mayores % de remociones se logran a pH 5, mientras que a pH 2 son muy inferiores, destacar que,

aunque los resultados a pH 9 se encuentran en % de remociones cercanos a los obtenidos a pH 5, no se considera adecuada esta selección, pues implica una operación adicional el ajuste del pH, además el incremento del costo por el consumo del reactivo sería notable.




.

Figura 3,12. Remociones a diferentes pH y concentraciones.

Se observa en la Figura 3,13 que para concentración de 100 mg/L se obtienen para todo los biosorbentes remociones superiores a 80 %. Para concentraciones de 300 mg/L las remociones son superiores en los pH 5 y pH 9 para todos los materiales, con valores cercanos o por encima del 90 %. En el caso de las concentraciones de 500 mg/L las remociones son las más bajas en todas las condiciones, el valor superior es 96 % para el BCA a pH 5.

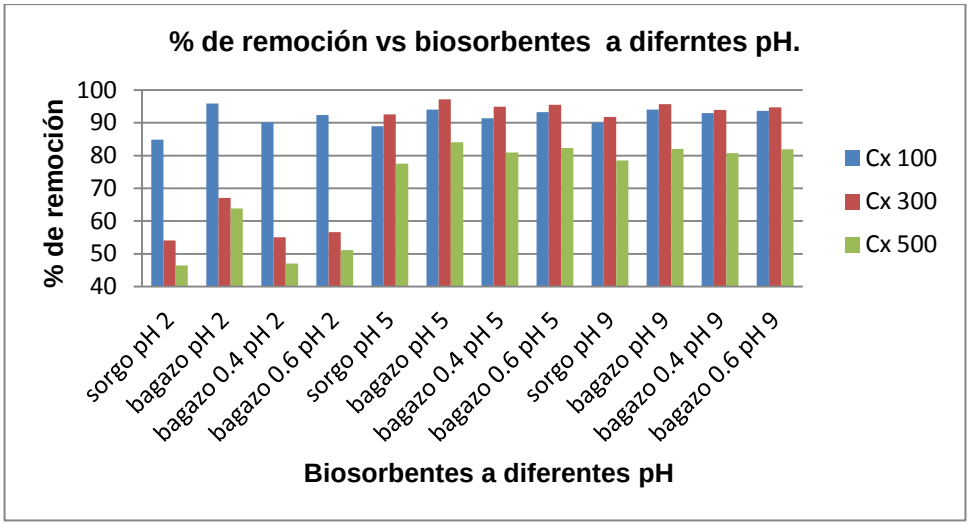


Figura 3,13. Remociones a diferentes pH y concentraciones.

Los resultados, reflejados en la Figura 3,14 indican que las mejores remociones se lograron con el BCA y a medida que el mismo se encuentra en mayor proporción en las mezclas, las remociones son superiores, esta tendencia se cumplió en todos los experimentos. Para las condiciones de mejores remociones (300 mg/L y pH 5) esta tendencia se puede observar en la Figura 3,14.

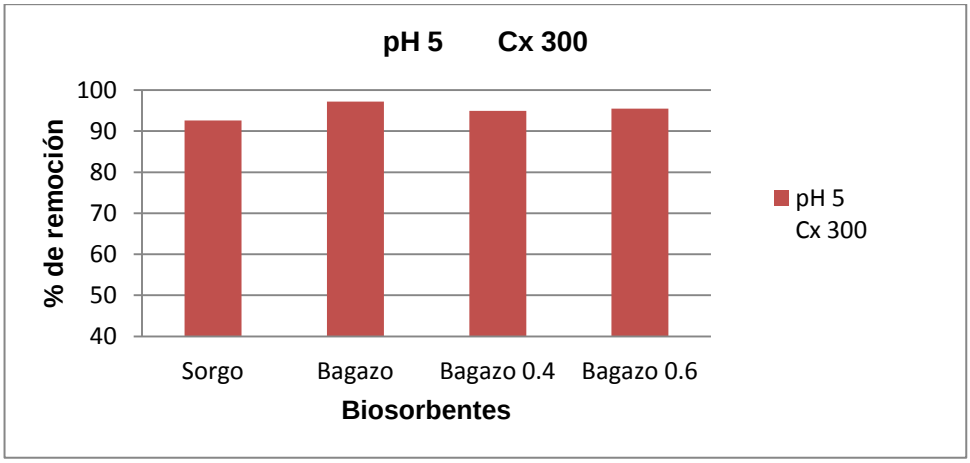



Figura 3,14. Remociones en las mejores condiciones.

### 3.2 Conclusiones parciales.

1. Las mejores remociones obtenidas con valores superiores al 90% se obtienen para con pH 5 y concentración AM de 300 mg/L.
2. La variable con mayor incidencia es el pH, seguida de la concentración de AM y las interacciones pH-pH y pH-concentración de AM.
3. El biosorbente con mejores posibilidades de remoción de AM es el BCA.

# Conclusiones generales

## Conclusiones generales.

1. Los materiales estudiados presentan características similares en cuanto a composicion elemental, punto de carga cero, sitios ácidos y básicos. Existe un predomino de sitios ácidos, lo cual sugiere que presentan una mayor eficiencia para remoción de especies catiónicas.

2. Los estudios en discontinuo para la remoción de azul de metileno (AM) en solución acuosa con BCA, RAS y mezclas de ambos demuestran que se obtienen remociones superiores al 90%, para varias condiciones, la mejor en pH 5 y concentración de azul de metileno 300 mg/L. El biosorbente que mayor porciento de remociones logra en todas las combinaciones es el bagazo.

3. El modelo de pseudo segundo orden,es el que presenta mejor ajuste para todos los materiales al estudiar la cinética de biosorción, lo que indica que la fuerza impulsora de los centros activos del adsorbente y el adsorbato es proporcional, basandose en la capacidad de adsorción del sólido. El coeficiente de correlación para el bagazo es de 1 y de 0,999 para el RAS y las mezclas de ambos.

# Recomendaciones

## Recomendaciones

1. Continuar los estudios con aguas industriales textiles, en las condiciones óptimas de trabajo.

2. Probar la efectividad del BCA y RAS en la remoción de otros colorantes que se utilicen en las industrias textiles del país.
3. Probar la efectividad del BCA y RAS para la remoción de metales pesados.

# Bibliografía

## Bibliografía


1. AGUILAR, D. V. 2014. *Remoción de colorantes de aguas residuales de la industria textil, mediante el empleo de bagazo y microorganismos.*, Universidad Central Marta Abreu de las Villas.
2. ALBIS, A., LÓPEZ, A. J. & ROMERO, M. C. 2017. Remoción de azul de metileno de soluciones acuosas utilizando cáscara de yuca (Manihot esculenta) modificada con ácido fosfórico.¨. 2**,** 14-25.
3. ALOMA, I., LARA, M. A. M., RODRıÍGUEZ, I. L., BLAZQUEZ, G. & CALERO, M. 2011. Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse. 2**,** 7.
4. ALOMÁ, I., RODRÍGUEZ, I., BLÁZQUEZ, G. & CALERO, M. 2013. Biosorption of Cr6+ from aqueous solution by sugarcane bagasse.**,** 12.
5. ÁLVAREZ, S. X. M. 2017. *Análisis del proceso de biosorción de cobre presente en efluentes líquidos utilizando bagazo de caña de azúcar y cascara de cacao.* Universidad de Cuenca.
6. ANDRADA, M., TONK, S. & MAJDIK, C. 2015. Isotherm and thermodynamic studies of cd (ii) removal process using chemically modified lignocellulosic adsorbent. 9.
7. BASSO, M. 2004. *Tratamiento de aguas contaminadas mediante biosorbentes y carbones activados sintetizados a partir de un precursor lignocelulósico renovable.*, Universidad de Buenos Aires.
8. BERMEJO, D. 2016. *Remoción de plomo y cadmio presente en aguas residuales mineras mediante biosorción en columnas con bagazo de caña y cáscara de cacao.*, Universidad de Cuenca.
9. 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 theeffluent of a textile industry. 9.
10. CAMACHO, D. P. 2010. Determinación de parámetros de un modelo axial y en estado transitorio de la biosorción de azul de metileno mediante biomasa de Saccharomyces Cerevisiae inmovilizada en alginato de calcio en columna empacada., Universidad autónoma de Nuevo León.
11. CITMA 2011. Estrategia ambiental nacional 2011 / 2015.**,** 20.
12. COCA, Y. 2015. *¨Remoción de azul de metileno en medio acuoso utilizando residuos agrícolas de sorgo (RAS).¨.* Universidad Marta Abreu de las Villas.
13. CORREA, A., ENSUNCHO, MILANÉS, N. & ROBLES, J. R. 2014. Remoción del colorante rojo allura en solución acuosa utilizando carbones activados obtenidos de desechosagrícolas. 1, 77.
14. CORSO, Y. 2011. ¨Evaluación de residuos agrícolas e industriales como biosorbentes en la remoción de color en aguas residuales¨. Universidad Central Marta Abreu de las Villas.
15. 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.
16. CHAPPOTIN, R. J. & CASTILLO, R. C. 2013. Caracterización de aridos finos y minerales arcillosos con el empleo del azul de metileno como herramienta para la clasificación. 3**,** 47.
17. CHOWDHURY, S., CHAKRABORTY, S. & DAS, P. 2015. Adsorption of crystal violet from aqueous solution by citric acid modified rice straw: equilibrium, kinetics, and thermodynamics.**,** 11.

# Bibliografía


18. DAS, P. & BANEREE, P. 2014. Mathematical modelling and optimization of synthetic textile dye removal using soil composites as highly competent liner material.**,** 12.
19. DAS, P. & BANERJEE, P. 2015. Phenol Adsorption onto Various Soil Composite Membranes: Insight into Process Kinetics,Modelling and Optimisation Using ResponseSurface Methodology. 11.
20. DENIZ, F. & AYSUN, R. 2016. Dye biosorption onto pistachio by-product: A green environmental engineering approach. 8.
21. DOMÍNGUEZ, A. S. 2010. Evaluación de las propiedades físicas, físicoquímicas y de la fitotoxicidad de composts comerciales para su uso en la formulación de sustratos de cultivo.**,** 142.
22. FONSECA, D. M. M. & TOVAR, K. J. R. 2008. Determinacion de la capacidad de remocion de cadmio, plomo y niquel por hongos de la podredumbre blanca inmovilizados. 1**,** 104.
23. GARCÍA, E. V. 2014. *Desarrollo de materiales para adsorción.*, Universidad de Malaga.
24. 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.
25. HAMEED, B., AHMAD, A. & LATIFF, K. 2007. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. 8.
26. HEJAZI, M. 2001. *New technology to remove toxic metal ions using hop biomass: use of modification and x-ray absorption spectroscopy to determine the mechanism(s) of metal.* Doctor of philosophy, The University of Texas
27. HERNÁNDEZ, A. M. 2010. *Degradación de azul de metileno y 4- clorofenol por fotocatálisis con luz ultravioleta, utilizando tio2 como catalizador.*, Universidad de Toluca.
28. HERNÁNDEZ, M., OTERO, A., FALCÓN, J. & YPERMAN, Y. 2017. ¨Características fisicoquímicas del carbón activado de conchas de coco modificado con HNO3.¨. *Características fisicoquímicas del carbón activado de conchas de coco modificado con HNO3.,* 29**,** 26-38.
29. HOUGEN, O. A., WATSON, K. M. & RAGATZ, R. A. 1954. *Principios de los procesos químicos.*
30. HÚMPOLA, P. D. 2013. *Estudio de la adsorción de compuestos biorrefractarios en soluciones acuosas.*, Universidad Nacional del Litoral.
31. INFANTE, C., ARCO, D. D. & ANGULO, E. 2013. Removal of lead, mercury and nickel using the yeast Saccharomyces cerevisiae. 9.
32. JARABA, L. E. G. & ROMERO, S. C. 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.
33. JARAMILLO, J. R. O. 2011. *¨Remoción de color en aguas residuales industriales por biosorción con residuos agrícolas e industriales.¨.* Universidad Central Marta Abreu de las Villas.
34. KHALID, K. & AHMAD, M. 2015. Acid Blue 25 adsorption onto phosphoric acid treated rubber leaf powder.**,** 8.
35. LARA, A. M. 2008. *Caracterzación y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados.* Tesis Doctoral, Universidad de Granada.
36. 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.

# Bibliografía


37. MALAGÓN, M. D. E. 2011. *Medio Ambiente y Contamianción.Principios Básicos.,* México.
38. MARTÍN, M. A., BLAZQUEZ, G., RONDA, A., RODRÍGUEZ, I. L. & CALERO, M. 2012. Multiple biosorption–desorption cycles in a fixed-bed column for Pb(II) removal by acid-treated olive stone.
39. MARTÍNEZ, E., CUTIÑO, M., PENEDO, M., REYES, M. & SALAS, D. 2014. ¨Caracterización del bagazo de caña como biomasa vegetal¨. 12.
40. MIRANDA, C. T. 2015. *Eliminacion de cromo (vi) de medios acuosos mediante biosorcion con hueso de aceituna: Escalado del proceso y aplicación a la depuración de aguas reales.* Tesis Doctoral, Universidad de Granada.
41. NAVARRETE, L. F., GIRALDO, L. & MORENO, J. C. 2015. ¨Influencia de la química superficial en la entalpía de inmersión de carbones activados en soluciones acuosas de fenol y 4-nitro fenol.¨. 15-19.
42. OJEDA, J. R. 2011. *Remoción de color en aguas residuales industriales por biosorción con residuos agrícolas e industriales.* Tesis de Maestría, Universidad Marta Abreu de las Villas.
43. OLIVEIRA, R. & GUIBAL, E. 2012. Biosorption and desorption of lanthanum(III) and neodymium(III) in fixed-bed columns with Sargassum sp : Perspectives for separation of rare earth metals. 9.
44. POSADA, R. 2012. *Procesos de bioremediación.*, Universidad de Bogotá.
45. RIBEIRO, J. 2011. A casca de banana como bioadsorvente na remoçao de corantes tóxicos presentes em efluentes industriais.**,** 8.
46. RIBEIRO, M. 2010. Mean porosity and pressure drop measurements in packet beds of monosized spheres: side wall efects. 7.
47. RINCON, J. M. R. 2010. *¨Estudio del proceso de biosorcion de colorantes sobre borra (cuncho) de café¨.* Tesis de Maestría, Universidad de Colombia.
48. ROJAS, A., LEÓN, OTAZO, E., BOLARÍN, A., PRIETO, F. & ROMÁN, A. 2014. Residuos agrícolas: Caracterización y estrategias sustentables para su aprovechamiento. *¨Residuos agrícolas: Caracterización y estrategias sustentables para su aprovechamiento.¨,* 1**,** 261.
49. ROMINA, C. 2011. *¨Remoción de azul de metileno en agua empleando bagazo de agave de salmiana como biosorbente.¨.* Tesis de Maestría, Universidad autónoma de San Luis Potosí.
50. RONDA, A. 2016. *¨Preparación y aplicación de biosorbentes activados químicamente para la eliminación de plomo de medios acuosos.¨.* Tesis de Doctorado, Universidad de Granada.
51. ROSAS, J. 2012. *¨Aplicación de residuos agrícolas para el tratamiento de agua contaminada con colorantes.¨.* Tesis de Maestría, Univesidad Autónoma de Nuevo León.
52. RUIZ, E. D. 2012. *¨Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción.¨*Tesis Doctoral, Universidad de Granada
53. SEPÚLVEDA, L. 1999. *La Contaminación Ambiental.,* México.
54. SUÁREZ, B. P. 2016. *Remoción de un colorante utilizando dos minerales cubanos modificados de bajo costo.*, Universidad José Antonio Hechevería (Cujae).
55. TORRES, E. S. 2014. *Remoción del colorante azul índigo por cuatro cepas fúngicas del género Trichoderma.*, Universidad de Veracruz.
56. TREYBAL, R. E. 1986. *Operaciones con transferencia de masa 2.*
57. TRISTÁN, A. M. 2012. *Biosorción del colorante rojo congo en sistemas en lote utilizando biomasa de chlorella sp.*, Universidad Autónoma de Nuevo León.

# Bibliografía

58. VALDEZ, N. A. M. 2010. *Captación del Cd (2) en soluciones acuosa mediante el uso de residuos orgánicos generados de las actividades acuícolas.* Tesis de Maestría, Universidad de México.
59. 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.).
60. VALLVÉ, M. V. 2015. *¨Eliminación del color de las aguas residuales procedentes de la tintura con colorantes reactivos.¨.* Universidad Politècnica de Catalunya.
61. VAZQUEZ, Y. 2013. *Evaluación del comportamiento de mezclas de residuos forestales e industriales en la remoción de color de aguas residuales.*, Universidad Marta Abreu de las Villas.

## Anexos

Anexo 1. Valoración del BCA en medio básico con HCl.

| Volumen de HCl consumido | pH (réplica1) | pH (réplica1) | pH (promedio) |
|---|---|---|---|
| 0 | 11,87 | 11,37 | 11,62 |
| 0,5 | 11,57 | 10,91 | 11,24 |
| 1 | 11,34 | 10,54 | 10,94 |
| 1,5 | 11,08 | 10,28 | 10,68 |
| 2 | 10,74 | 10,1 | 10,42 |
| 2,5 | 10,38 | 9,93 | 10,155 |
| 3 | 10,15 | 9,8 | 9,975 |
| 3,5 | 9,95 | 9,66 | 9,805 |
| 4 | 9,82 | 9,51 | 9,665 |
| 4,5 | 9,67 | 9,35 | 9,51 |
| 5 | 9,49 | 9,2 | 9,345 |
| 5,5 | 9,31 | 9,05 | 9,18 |
| 6 | 6,9 | 6,85 | 6,875 |
| 6,5 | 6,37 | 6,35 | 6,36 |
| 7 | 6,4 | 6,35 | 6,375 |
| 7,5 | 6,34 | 6,29 | 6,315 |
| 8 | 6,3 | 6,1 | 6,2 |
| 8,5 | 6,13 | 5,99 | 6,06 |
| 9 | 5,87 | 5,84 | 5,855 |
| 9,5 | 5,79 | 5,67 | 5,73 |
| 10 | 5,69 | 5,55 | 5,62 |
| 10,5 | 5,46 | 5,17 | 5,315 |
| 11 | 5,17 | 5,11 | 5,14 |
| 11,5 | 5,08 | 5,09 | 5,085 |
| 12 | 4 | 5,02 | 4,51 |
| 13 | 4 | 4 | 4 |
| 13,5 | 4 | 4 | 4 |

# Anexos

Anexo 1. Valoración del BCA en medio ácido con NaOH.

| Volumen de NaOH consumido | pH (réplica1) | pH (réplica1) | pH (promedio) |
|---|---|---|---|
| 0 | 1,83 | 1,8 | 1,815 |
| 0,5 | 1,94 | 1,94 | 1,94 |
| 1 | 2,1 | 1,98 | 2,04 |
| 1,5 | 2,15 | 2 | 2,075 |
| 2 | 2,09 | 2,09 | 2,09 |
| 2,5 | 2,12 | 2,13 | 2,125 |
| 3 | 2,22 | 2,19 | 2,205 |
| 3,5 | 2,32 | 2,26 | 2,29 |
| 4 | 2,37 | 2,34 | 2,355 |
| 4,5 | 2,44 | 2,47 | 2,455 |
| 5 | 2,57 | 2,63 | 2,6 |
| 5,5 | 2,81 | 2,93 | 2,87 |
| 6 | 3,3 | 4,34 | 3,82 |
| 6,5 | 9,75 | 10,37 | 10,06 |
| 7 | 10,92 | 10,92 | 10,92 |
| 7,5 | 11,18 | 11,23 | 11,205 |
| 8 | 11,31 | 11,3 | 11,305 |
| 8,5 | 11,33 | 11,35 | 11,34 |
| 9 | 11,38 | 11,42 | 11,4 |
| 9,5 | 11,39 | 11,47 | 11,43 |
| 10 | 11,44 | 11,51 | 11,475 |
| 10,5 | 11,49 | 11,52 | 11,505 |
| 11 | 11,51 | 11,55 | 11,53 |
| 11,5 | 11,54 | 11,59 | 11,565 |
| 12 | 11,62 | 11,6 | 11,61 |
| 13 | 11,62 | 11,64 | 11,63 |
| 13,5 | 11,64 | 11,64 | 11,64 |

# Anexos

Anexo 1. Valoración del RAS en medio básico con HCl.

| Volumen de HCl consumido | pH (réplica1) | pH (réplica1) | pH (promedio) |
|---|---|---|---|
| 0 | 11,72 | 11,19 | 11,455 |
| 0,5 | 11,61 | 10,76 | 11,185 |
| 1 | 11,45 | 10,54 | 10,995 |
| 1,5 | 11,18 | 10,27 | 10,725 |
| 2 | 10,9 | 10,13 | 10,515 |
| 2,5 | 10,54 | 9,99 | 10,265 |
| 3 | 10,33 | 9,84 | 10,085 |
| 3,5 | 10,16 | 9,71 | 9,935 |
| 4 | 9,96 | 9,6 | 9,78 |
| 4,5 | 9,77 | 9,4 | 9,585 |
| 5 | 9,6 | 9,38 | 9,49 |
| 5,5 | 9,5 | 9,2 | 9,35 |
| 6 | 9,34 | 9,06 | 9,2 |
| 6,5 | 6,5 | 6,44 | 6,47 |
| 7 | 6,35 | 6,35 | 6,35 |
| 7,5 | 6,1 | 6,15 | 6,125 |
| 8 | 5,8 | 5,74 | 5,77 |
| 8,5 | 5,5 | 5,52 | 5,51 |
| 9 | 5,3 | 5,37 | 5,335 |
| 9,5 | 5,11 | 5,1 | 5,105 |
| 10 | 5 | 5 | 5 |
| 10,5 | 4,9 | 4,89 | 4,895 |
| 11 | 4,5 | 4,4 | 4,45 |
| 11,5 | 4,2 | 4,05 | 4,125 |
| 12 | 3,85 | 3,85 | 3,85 |
| 12,5 | 3,85 | 3,85 | 3,85 |

# Anexos

Anexo 1. Valoración del RAS en medio ácido con NaOH.

| Volumen de NaOH consumido | pH (réplica1) | pH (réplica1) | pH (promedio) |
|---|---|---|---|
| 0 | 1,96 | 1,88 | 1,92 |
| 0,5 | 1,97 | 1,98 | 1,975 |
| 1 | 2,02 | 2,03 | 2,025 |
| 1,5 | 2,06 | 2,06 | 2,06 |
| 2 | 2,11 | 2,22 | 2,165 |
| 2,5 | 2,19 | 2,2 | 2,195 |
| 3 | 2,26 | 2,27 | 2,265 |
| 3,5 | 2,33 | 2,32 | 2,325 |
| 4 | 2,4 | 2,42 | 2,41 |
| 4,5 | 2,52 | 2,51 | 2,515 |
| 5 | 2,67 | 2,62 | 2,645 |
| 5,5 | 2,92 | 2,96 | 2,94 |
| 6 | 4,01 | 6,06 | 5,035 |
| 6,5 | 10,5 | 10,66 | 10,58 |
| 7 | 11,1 | 11,14 | 11,12 |
| 7,5 | 11,29 | 11,36 | 11,325 |
| 8 | 11,46 | 11,46 | 11,46 |
| 8,5 | 11,56 | 11,55 | 11,555 |
| 9 | 11,62 | 11,61 | 11,615 |
| 9,5 | 11,67 | 11,63 | 11,65 |
| 10 | 11,69 | 11,69 | 11,69 |
| 10,5 | 11,75 | 11,73 | 11,74 |
| 11 | 11,75 | 11,75 | 11,75 |
| 11,5 | 11,8 | 11,8 | 11,8 |
| 12 | 11,8 | 11,8 | 11,8 |

# Anexos

Anexo 1. Valoración de mezcla en composición 60% de BCA en medio básico con HCl.

| Volumen de HCl consumido | pH (réplica1) | pH (réplica1) | pH (promedio) |
|---|---|---|---|
| 0 | 10,5 | 11,76 | 11,13 |
| 0,5 | 10,22 | 11,6 | 10,91 |
| 1 | 10,09 | 11,48 | 10,785 |
| 1,5 | 9,93 | 11,31 | 10,62 |
| 2 | 9,82 | 11 | 10,41 |
| 2,5 | 9,7 | 10,68 | 10,19 |
| 3 | 9,68 | 10,39 | 10,035 |
| 3,5 | 9,45 | 10,15 | 9,8 |
| 4 | 9,35 | 9,95 | 9,65 |
| 4,5 | 9,19 | 9,8 | 9,495 |
| 5 | 9,04 | 9,63 | 9,335 |
| 5,5 | 7 | 7 | 7 |
| 6 | 6,58 | 6,6 | 6,59 |
| 6,5 | 6,19 | 6,2 | 6,195 |
| 7 | 5,76 | 5,84 | 5,8 |
| 7,5 | 5,47 | 5,46 | 5,465 |
| 8 | 5,3 | 5,39 | 5,345 |
| 8,5 | 5,13 | 5,25 | 5,19 |
| 9 | 5,05 | 5,2 | 5,125 |
| 9,5 | 5 | 5,1 | 5,05 |
| 10 | 4,78 | 4,82 | 4,8 |
| 10,5 | 4,69 | 4,66 | 4,675 |
| 11 | 4,32 | 4,47 | 4,395 |
| 11,5 | 4 | 4,12 | 4,06 |
| 12 | 3,97 | 4 | 3,985 |
| 12,5 | 3,97 | 3,97 | 3,97 |

# Anexos

Anexo 1. Valoración de mezcla en composición 60% de BCA en medio ácido con NaOH.

| Volumen de NaOH consumido | pH (réplica1) | pH (réplica1) | pH (promedio) |
|---|---|---|---|
| 0 | 1,96 | 1,88 | 1,92 |
| 0,5 | 1,97 | 1,98 | 1,975 |
| 1 | 2,02 | 2,03 | 2,025 |
| 1,5 | 2,06 | 2,06 | 2,06 |
| 2 | 2,11 | 2,22 | 2,165 |
| 2,5 | 2,19 | 2,2 | 2,195 |
| 3 | 2,26 | 2,27 | 2,265 |
| 3,5 | 2,33 | 2,32 | 2,325 |
| 4 | 2,4 | 2,42 | 2,41 |
| 4,5 | 2,52 | 2,51 | 2,515 |
| 5 | 2,67 | 2,62 | 2,645 |
| 5,5 | 2,92 | 2,96 | 2,94 |
| 6 | 4,01 | 6,06 | 5,035 |
| 6,5 | 10,5 | 10,66 | 10,58 |
| 7 | 11,1 | 11,14 | 11,12 |
| 7,5 | 11,29 | 11,36 | 11,325 |
| 8 | 11,46 | 11,46 | 11,46 |
| 8,5 | 11,56 | 11,55 | 11,555 |
| 9 | 11,62 | 11,61 | 11,615 |
| 9,5 | 11,67 | 11,63 | 11,65 |
| 10 | 11,69 | 11,69 | 11,69 |
| 10,5 | 11,75 | 11,73 | 11,74 |
| 11 | 11,75 | 11,75 | 11,75 |
| 11,5 | 11,8 | 11,8 | 11,8 |
| 12 | 11,8 | 11,8 | 11,8 |

# Anexos

Anexo 1. Valoración de mezcla en composición 40% de BCA en medio básico con HCl.

| Volumen de HCl consumido | pH (réplica1) | pH (réplica1) | pH (promedio) |
|---|---|---|---|
| 0 | 9,58 | 11,73 | 10,655 |
| 0,5 | 9,44 | 11,49 | 10,465 |
| 1 | 9,33 | 11,27 | 10,3 |
| 1,5 | 9,22 | 11,07 | 10,145 |
| 2 | 9,13 | 10,64 | 9,885 |
| 2,5 | 9 | 10,42 | 9,71 |
| 3 | 8,85 | 10,2 | 9,525 |
| 3,5 | 8,69 | 9,99 | 9,34 |
| 4 | 7,9 | 9,85 | 8,875 |
| 4,5 | 5,46 | 5,85 | 5,655 |
| 5 | 5,61 | 5,59 | 5,6 |
| 5,5 | 5,63 | 5,42 | 5,525 |
| 6 | 5,44 | 5,28 | 5,36 |
| 6,5 | 5,38 | 5,07 | 5,225 |
| 7 | 5,31 | 5,3 | 5,305 |
| 7,5 | 5,28 | 5,46 | 5,37 |
| 8 | 5,13 | 5,26 | 5,195 |
| 8,5 | 5,1 | 5 | 5,05 |
| 9 | 5 | 4,89 | 4,945 |
| 9,5 | 4,91 | 4,71 | 4,81 |
| 10 | 4,75 | 4,54 | 4,645 |
| 10,5 | 4,6 | 4,25 | 4,425 |
| 11 | 4,33 | 3,92 | 4,125 |
| 11,5 | 4 | 3,9 | 3,95 |
| 12 | 3,94 | 3,9 | 3,92 |
| 12,5 | 3,9 | 3,9 | 3,9 |

# Anexos

Anexo 1. Valoración de mezcla en composición 40% de BCA en medio ácido con NaOH.

| Volumen de NaOH consumido | pH (réplica1) | pH (réplica1) | pH (promedio) |
|---|---|---|---|
| 0 | 2,04 | 2,04 | 2,04 |
| 0,5 | 2,09 | 2,07 | 2,08 |
| 1 | 2,11 | 2,1 | 2,105 |
| 1,5 | 2,13 | 2,12 | 2,125 |
| 2 | 2,15 | 2,16 | 2,155 |
| 2,5 | 2,2 | 2,2 | 2,2 |
| 3 | 2,26 | 2,27 | 2,265 |
| 3,5 | 2,32 | 2,34 | 2,33 |
| 4 | 2,4 | 2,43 | 2,415 |
| 4,5 | 2,51 | 2,52 | 2,515 |
| 5 | 2,63 | 2,66 | 2,645 |
| 5,5 | 2,89 | 2,91 | 2,9 |
| 6 | 3,58 | 4,72 | 4,15 |
| 6,5 | 9,68 | 10,46 | 10,07 |
| 7 | 10,85 | 11,12 | 10,985 |
| 7,5 | 11,23 | 11,33 | 11,28 |
| 8 | 11,43 | 11,45 | 11,44 |
| 8,5 | 11,55 | 11,49 | 11,52 |
| 9 | 11,58 | 11,56 | 11,57 |
| 9,5 | 11,64 | 11,63 | 11,635 |
| 10 | 11,69 | 11,65 | 11,67 |
| 10,5 | 11,72 | 11,69 | 11,705 |
| 11 | 11,75 | 11,72 | 11,735 |
| 11,5 | 11,75 | 11,73 | 11,74 |
| 12 | 11,75 | 11,75 | 11,75 |
| 12,5 | 11,75 | 11,75 | 11,75 |

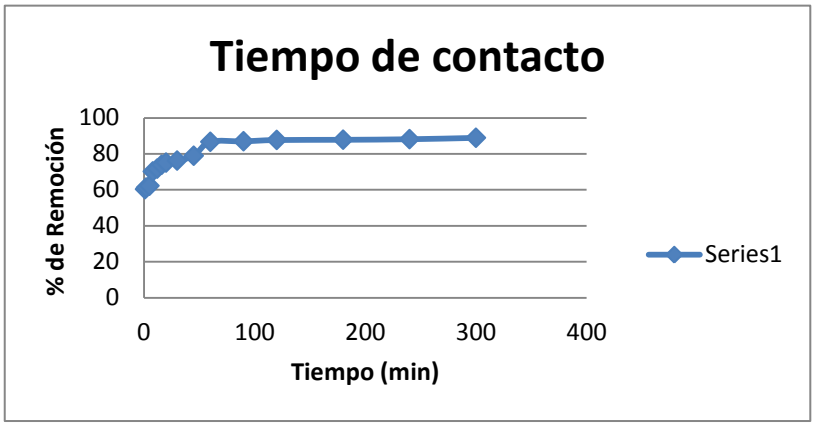
Anexo 2. Longitudes de onda a diferentes concentraciones de AM.

| Concentración (mg/L) | Absorbancia |
|---|---|
| 0 | 0 |
| 3 | 0,016 |
| 10 | 0,287 |
| 15 | 0,451 |
| 18 | 0,588 |
| 20 | 0,639 |
| 25 | 0.81 |

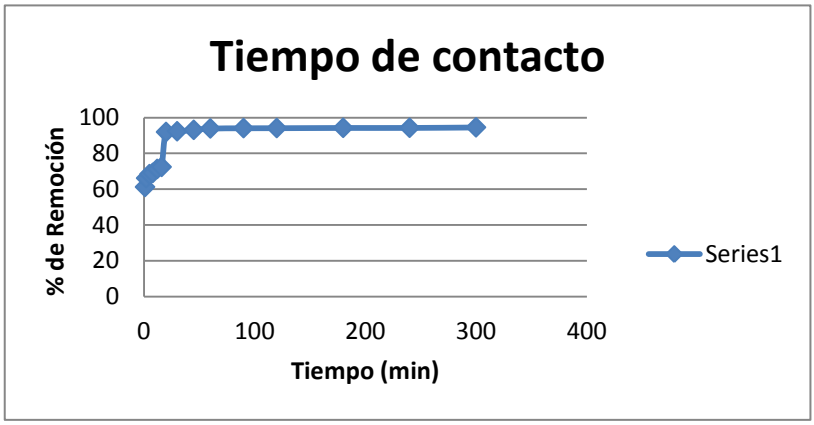
# Anexos

Anexo 3. Foto de los materiales a estudiar en el análisis de tamaño de partícula.

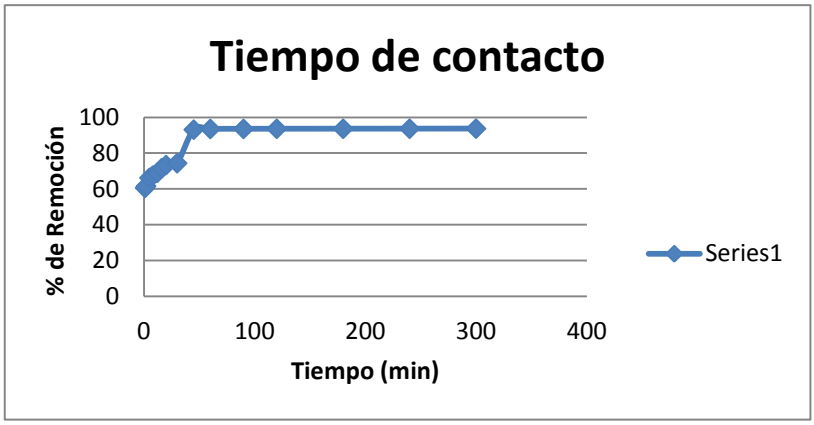
Anexo 4. Tiempos de contacto para el RAS y las mezclas




Determinación del tiempo de contacto para el RAS.

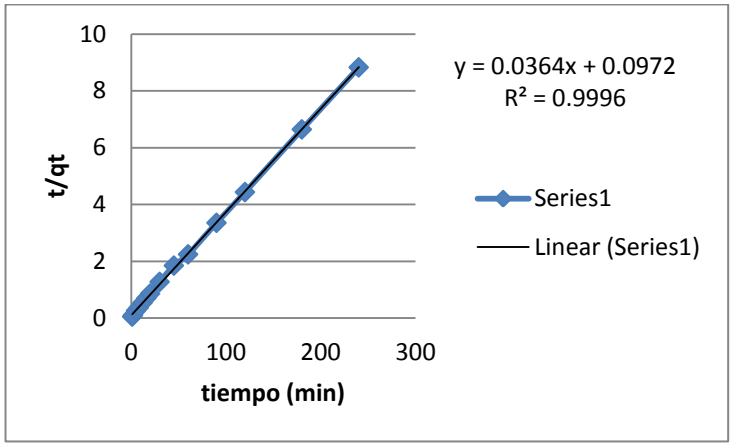



Determinación del tiempo de contacto para mezcla de composición 60 % de BCA.

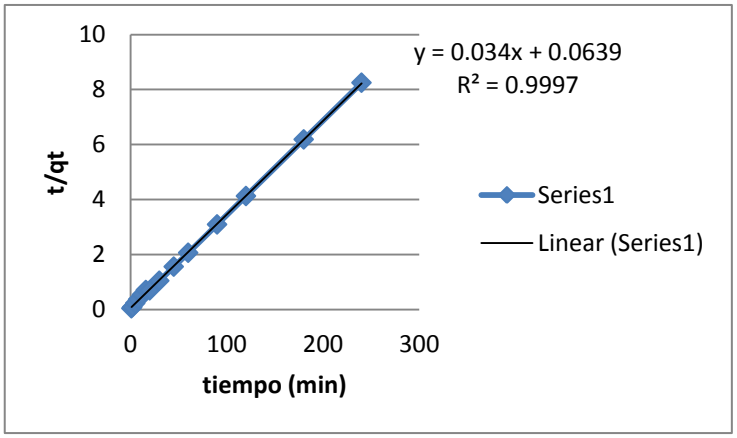



Determinación del tiempo de contacto para mezcla de composición 40 % de BCA.

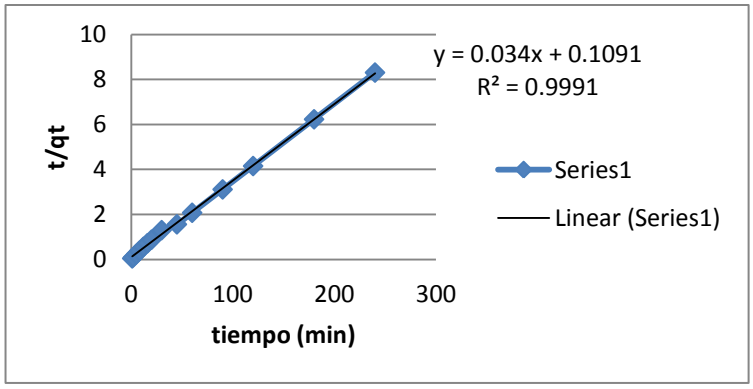
Anexo 5. Ajuste a los diferentes modelos cinéticos para los materiales.




Ajuste al modelo de pseudo segundo orden para el RAS.

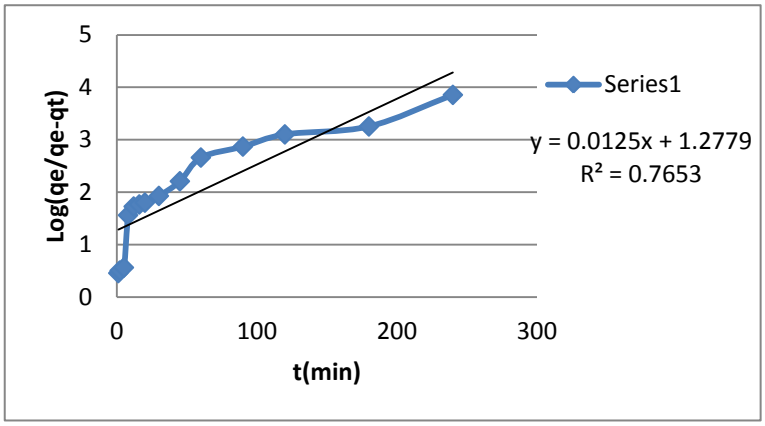



Ajuste al modelo de pseudo segundo orden para la mezcla de 0,6 BCA.

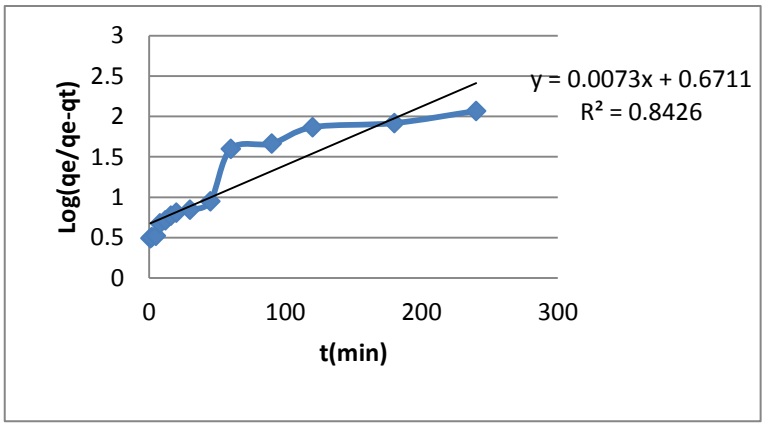



Ajuste al modelo de pseudo segundo orden para la mezcla de 0,4 BCA.

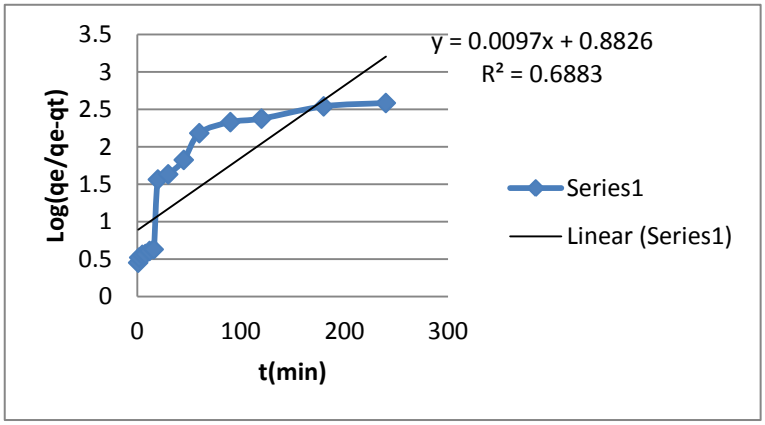
Anexo 5. Ajuste al modelo de pseudo primer y orden y otros modelos para el BCA, el RAS y mezclas 0,6 y 0,4 de ambos respectivamente.



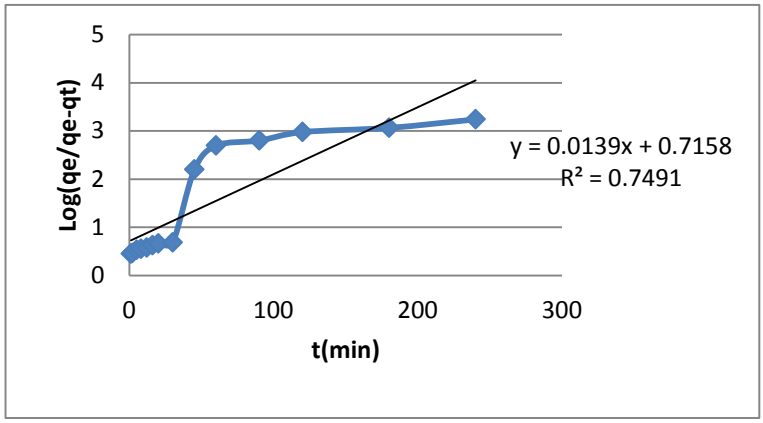

Ajuste al modelo de pseudo primer orden para el BCA.



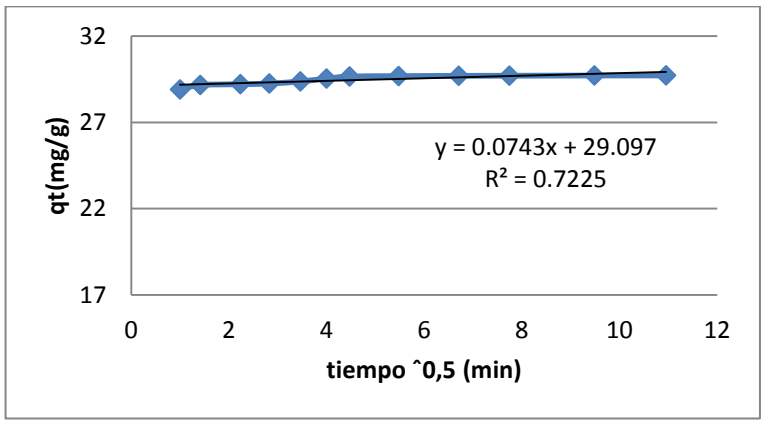

Ajuste al modelo de pseudo primer orden para el RAS.



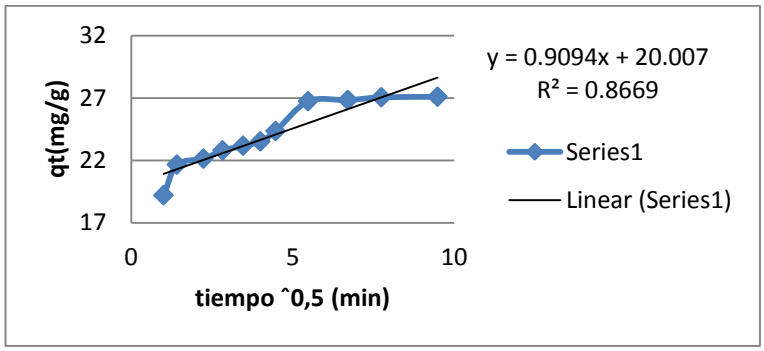

Ajuste al modelo de pseudo primer orden para la mezcla de 0,6 BCA.



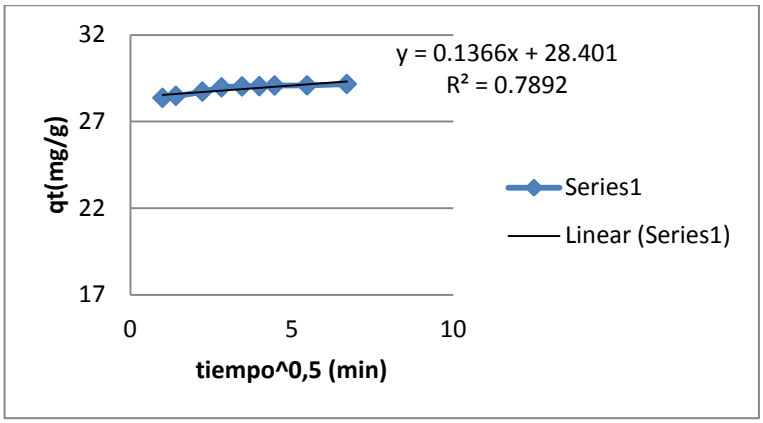

Ajuste al modelo de pseudo primer orden para la mezcla de 0,4 BCA.



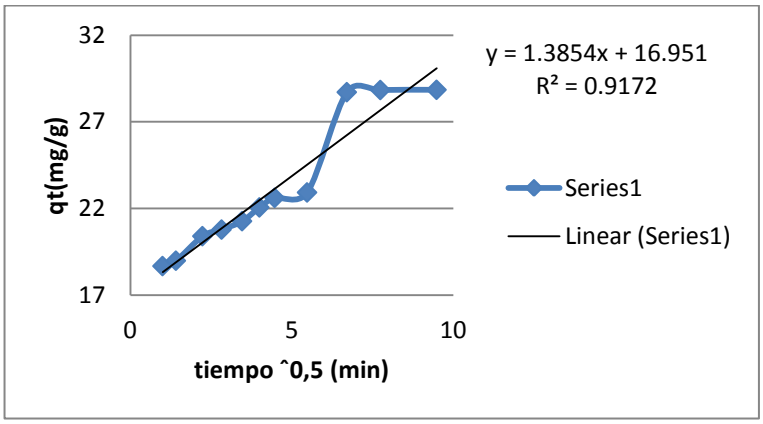

Ajuste al modelo de Weber-Morris para el BCA.



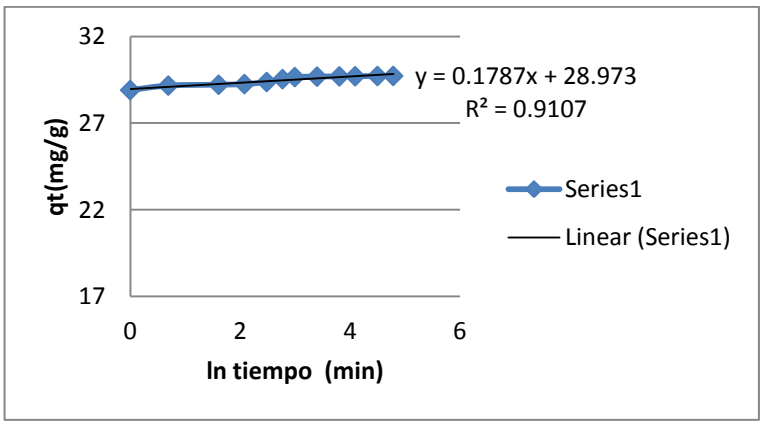

Ajuste al modelo de Weber-Morris para el RAS.



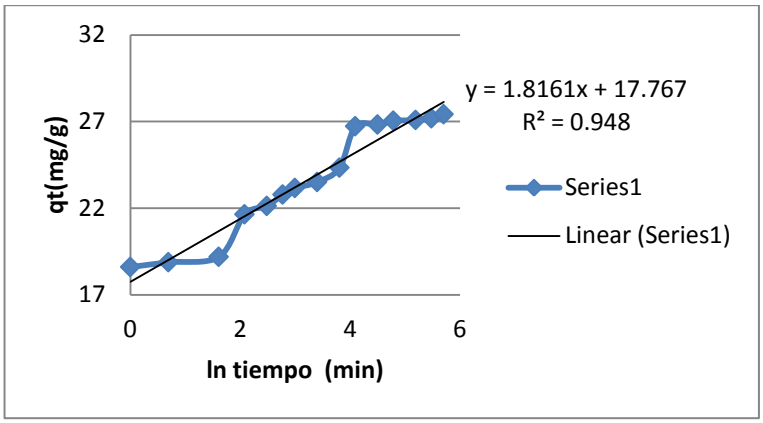

Ajuste al modelo de Weber-Morris para mezclas de 0,6 de BCA.



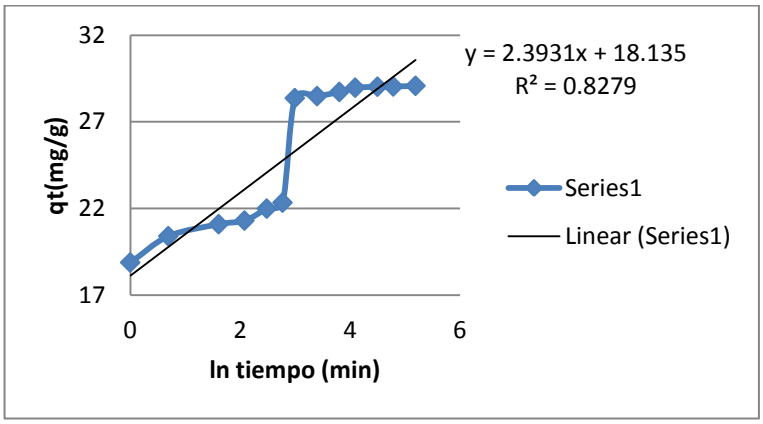

Ajuste al modelo de Weber-Morris para mezclas de 0,6 de BCA.



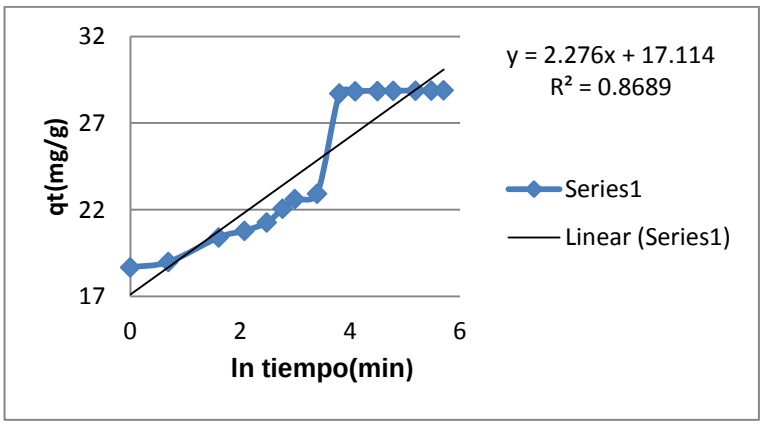

Ajuste al modelo de Elovich para el BCA.




Ajuste al modelo de Elovich para el RAS.

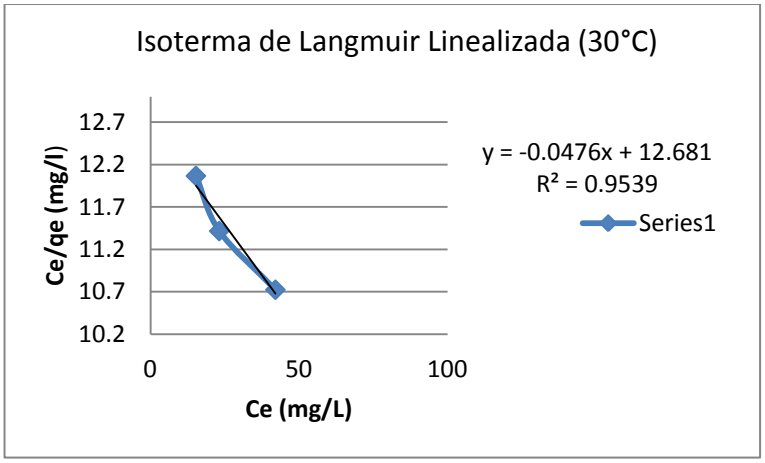


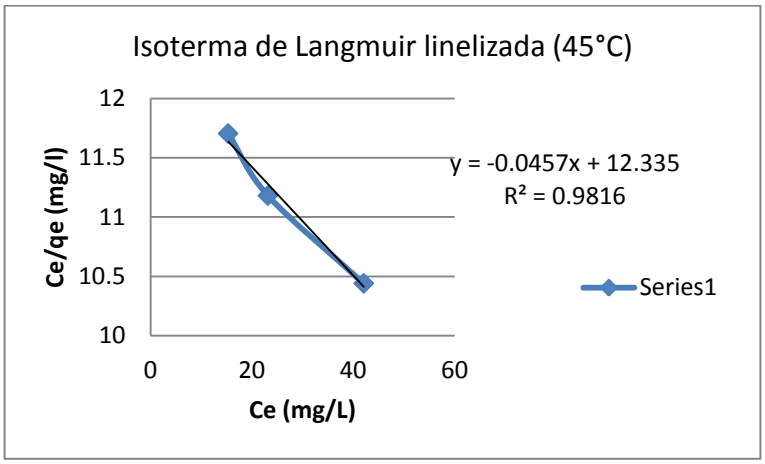

Ajuste al modelo de Elovich para mezcla de 0,6 de BCA.

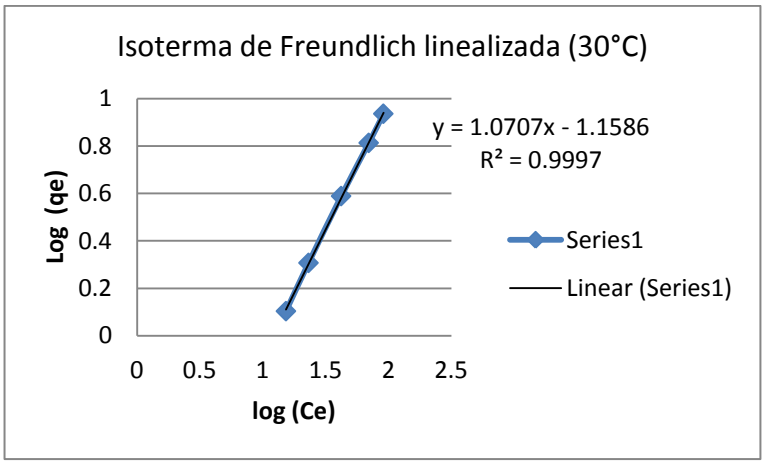


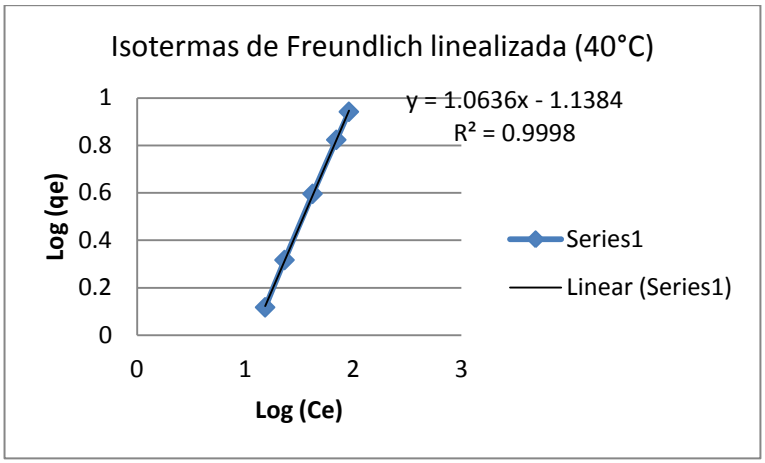

Ajuste al modelo de Elovich para mezcla de 0,4 de BCA

Anexo 6. Isotermas de Langmuir y Freundlich linealizada a diferentes temperaturas para el RAS.




Isotermas de Freundlich linealizada (40°C)
y = 1.0636x - 1.1384
R² = 0.9998
Log (qe)
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
1
2
3
Log (Ce)
Series1
Linear (Series1)

Anexo 7. Diferentes combinaciones estadísticas de las remociones para los materiales.

BCA

| Cx de azul de metileno | pH | % de remociones |
|---|---|---|
| -1 | -1 | 95,9 |
| -1 | 0 | 94 |
| -1 | 1 | 94 |
| 0 | -1 | 67,06 |
| 0 | 0 | 97,22 |
| 0 | 1 | 95,71 |
| 1 | -1 | 63,8 |
| 1 | 0 | 84,1 |
| 1 | 1 | 82,03 |

RAS

| Cx de azul de metileno | pH | % de remociones |
|---|---|---|
| -1 | -1 | 84,87 |
| -1 | 0 | 88,98 |
| -1 | 1 | 90 |
| 0 | -1 | 54,05 |
| 0 | 0 | 92,6 |
| 0 | 1 | 91,79 |
| 1 | -1 | 46,46 |
| 1 | 0 | 77,54 |
| 1 | 1 | 78,51 |

0,6 de BCA

| Cx de azul de metileno | pH | % de remociones |
|---|---|---|
| -1 | -1 | 92,4 |
| -1 | 0 | 93,26 |
| -1 | 1 | 93,7 |
| 0 | -1 | 56,58 |
| 0 | 0 | 95,49 |
| 0 | 1 | 94,75 |
| 1 | -1 | 51,09 |
| 1 | 0 | 82,31 |
| 1 | 1 | 81,89 |

0,4 BCA

| Cx de azul de metileno | pH | % de remociones |
|---|---|---|
| -1 | -1 | 90,11 |
| -1 | 0 | 91,39 |
| -1 | 1 | 92,95 |
| 0 | -1 | 55,08 |
| 0 | 0 | 94,97 |
| 0 | 1 | 93,99 |
| 1 | -1 | 47,02 |
| 1 | 0 | 80,99 |
| 1 | 1 | 80,72 |

Anexo 8. Otros análisis estadísticos para el RAS y las mezclas.

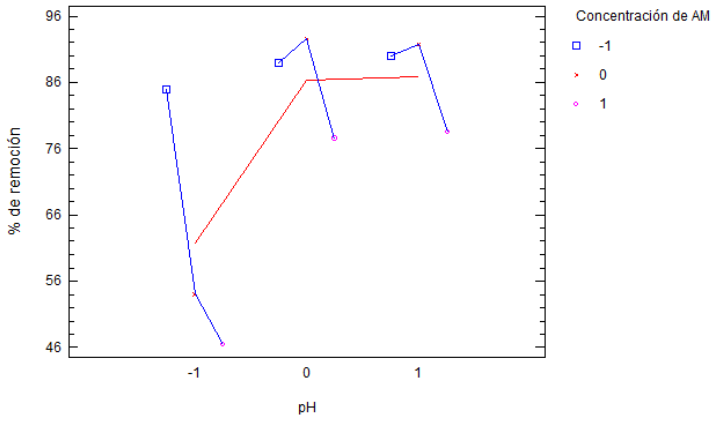
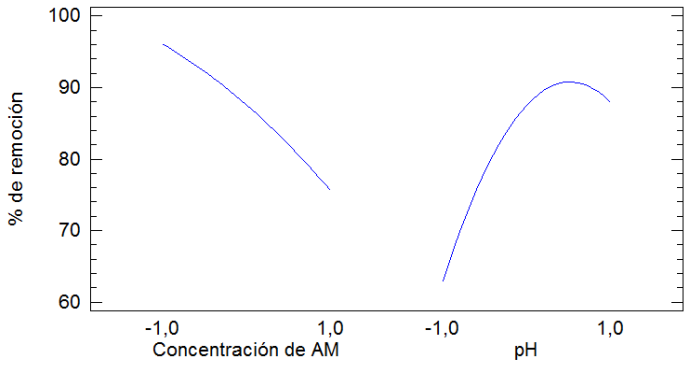



Gráfico multivariable obtenido a partir del análisis experimental de los estudios en discontinuo del RAS.




Efectos principales en la remoción de AM con RAS.

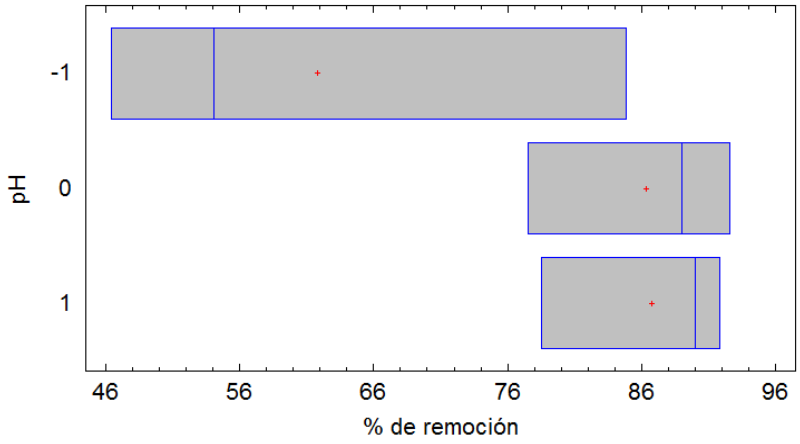



Diagrama de cajas y bigotes para  la AM de metileno con RAS teniendo en cuenta el pH.

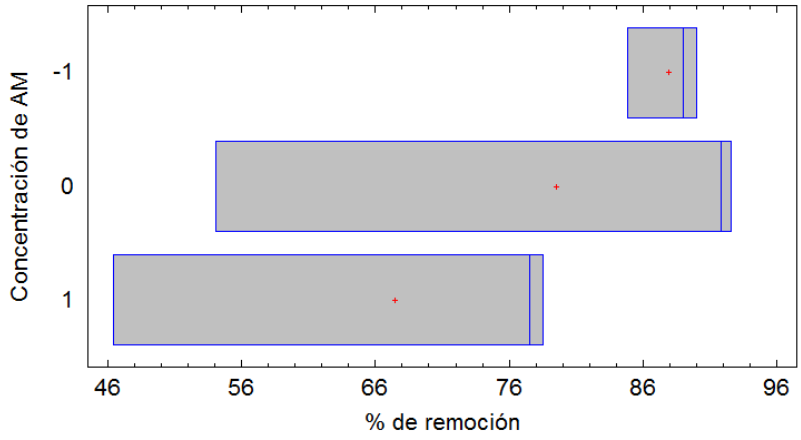



Diagrama de cajas y bigotes para  la AM con RAS teniendo en cuenta la concentración de AM.

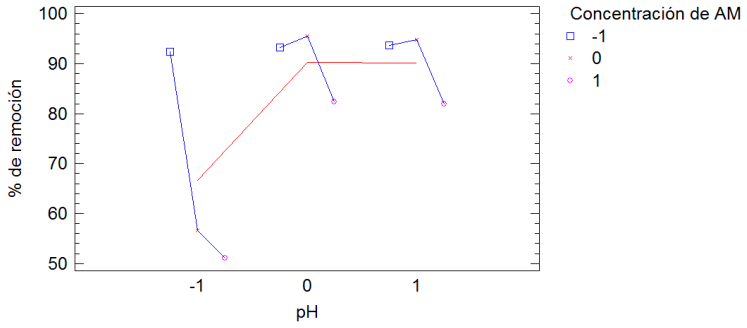
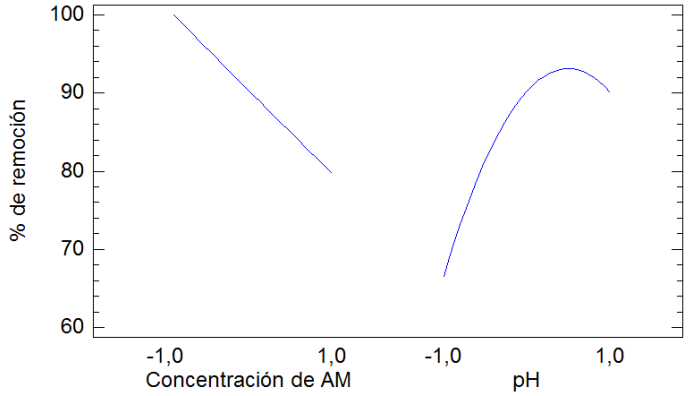



Gráfico multivariable obtenido a partir del análisis experimental de los estudios en discontinuo de mezclas de 0,6 de BCA.




Efectos principales en la remoción de AM con mezclas de 0,6 de BCA.

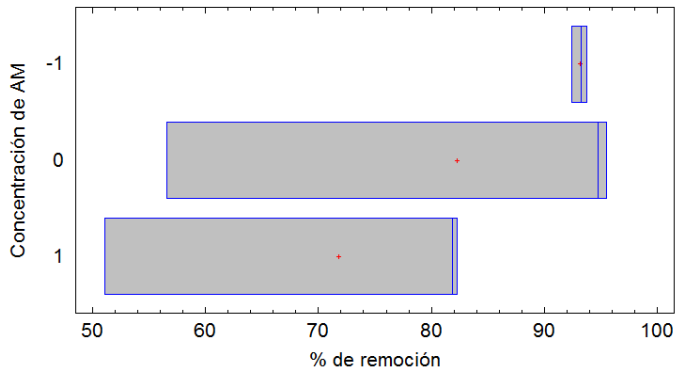



Diagrama de cajas y bigotes para  la remoción de AM con mezclas de 0,6 de BCA teniendo en cuenta la concentración de AM.

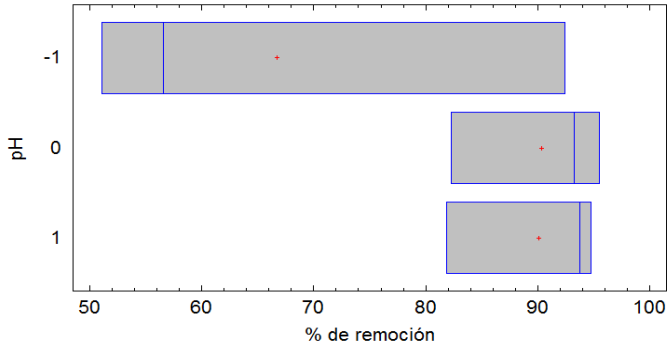
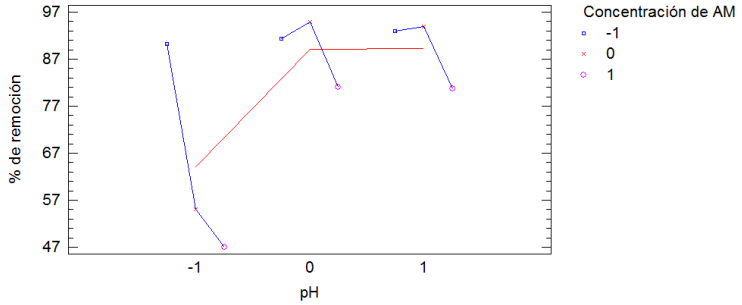



Diagrama de cajas y bigotes para  la remoción de AM con mezclas de 0,6 de BCA teniendo en cuenta el pH.




Efectos principales en la remoción de azul de metileno con mezclas de 0,4 de BCA.

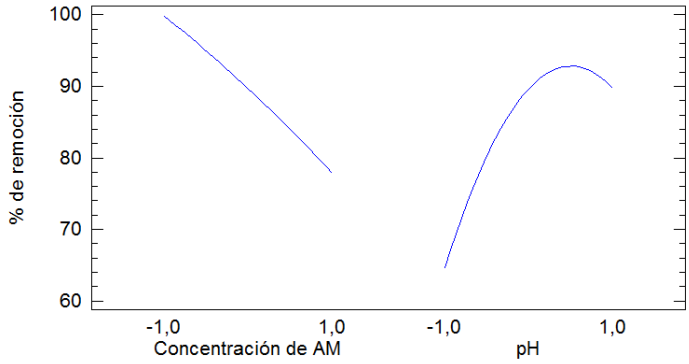



Gráfico multivariable obtenido a partir del análisis experimental de los estudios en discontinuo de mezcla de 0,4 de BCA.

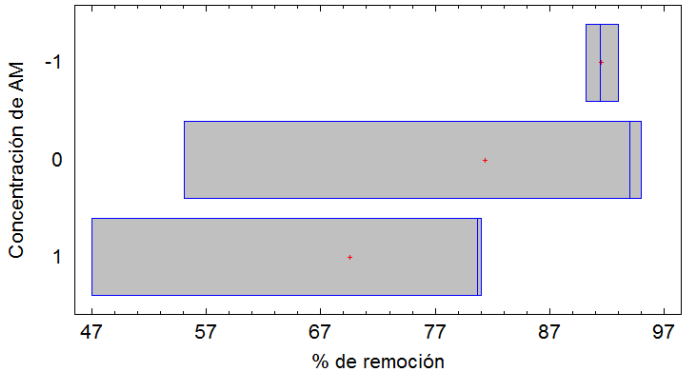



Diagrama de cajas y bigotes para la remoción de AM con mezclas de 0,4 de BCA teniendo en cuenta la concentración de AM.

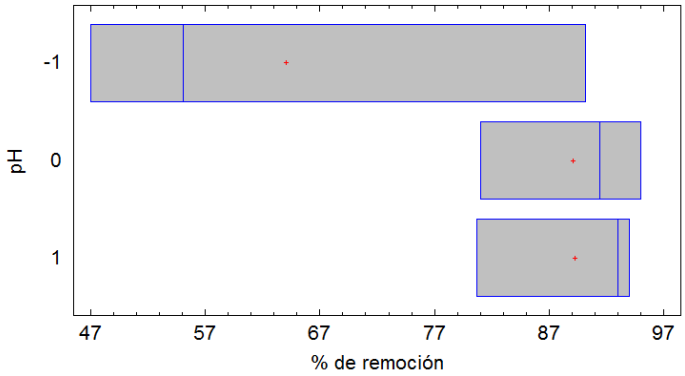



Diagrama de cajas y bigotes para la remoción de AM con mezclas de 0,4 de BCA teniendo en cuenta el pH.