

UCLV
Universidad Central
"Marta Abreu" de Las Villas



FQF
Facultad de
Química y Farmacia

Departamento de Química

TRABAJO DE DIPLOMA

Evaluación de alternativas de tratamiento de
aguas residuales coloreadas

Autor: Leidy Laura Pérez Bernal

Tutores: Dra. Maira María Pérez Villar

Santa Clara, noviembre 2021
Copyright©UCLV

UCLV
Universidad Central
"Marta Abreu" de Las Villas



FQF
Facultad de
Química y Farmacia

Department of Chemistry

DIPLOMA THESIS
BACHELOR THESIS

Evaluation of colored wastewater treatment

Author: Leidy Laura Pérez Bernal

Advisers : Dra. Maira María Pérez Villar

Santa Clara, november 2021
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 Lubián” 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

“El más importante de mis descubrimientos fue sugerido por mis fracasos”

Humphry Davy

Dedicatoria:

A todas las personas que me han apoyado a lo largo de estos cinco maravillosos años.

A familiares y amigos que han caminado de la mano conmigo y nunca dejaron que mis fuerzas disminuyeran.

A la memoria de mi abuelo Papo.

Agradecimientos:

A mis excelentes padres Sonia y Adeimy que siempre han estado presentes en cada acción de mi vida.

A mis abuelos que siempre me consienten en todo y acá está el fruto de su labor.

A mi hermana Claudia a quien amo infinitamente.

A mi tutora y guía Dra. Maira Pérez Villar por su maravillosa paciencia, por estar siempre a mi lado y confiar en mí.

A mis amigas Aliany, Roxana y Susana por decirme si se puede cuando todo se tornó gris.

A mis mejores regalos de la universidad, Doris Dalia, Ada María y Jessica por tantas noches de desvelo en estudios, por tantas risas y sobre todo por tanto amor.

A Mixary porque siempre tendió su mano amiga y su amor de madre.

A todos los profesores que me hicieron crecer como profesional.

A todas las personas que de una forma u otra fueron partícipe de mi vida universitaria.

A todos Muchas Gracias.

RESUMEN

El presente trabajo tuvo como objetivo evaluar alternativas de tratamiento de bajo costo y alta eficiencia en la depuración de aguas residuales de la industria textil, para ello, primeramente, se evaluó la influencia del pH en la adsorción de azul de metileno con bagazo de caña de azúcar, obteniéndose la mejor adsorción del colorante a pH 7. Posteriormente se realizó el estudio cinético, obteniéndose elevadas eficiencias de remoción del colorante desde los primeros minutos de tiempo de contacto, se obtuvieron las constantes cinéticas del modelo de pseudosegundo orden, siendo este modelo el que mejor correlación presentó. El estudio de equilibrio termodinámico de la adsorción se realizó a tres temperaturas (30, 45 y 60 °C), donde las diferencias en la adsorción a estas temperaturas no fueron significativas estadísticamente. Se realizó el ajuste de los datos experimentales a diferentes modelos de adsorción, obteniéndose un mejor ajuste al modelo de Temkin. Finalmente, se evaluó la remoción de colorantes y materia orgánica en un humedal experimental, obteniéndose eficiencias de remoción superiores a 80 % para el azul de metileno y a 90 % para la materia orgánica.

Abstract

The present work aimed to evaluate low-cost and high-efficiency treatment alternatives in the treatment of wastewater from the textile industry, for this, firstly, the influence of pH on the adsorption of methylene blue with sugarcane bagasse was evaluated. sugar, obtaining the best adsorption of the dye at pH 7. Subsequently, the kinetic study was carried out, obtaining high efficiencies of removal of the dye from the first minutes of contact time, the kinetic constants of the pseudo-second order model were obtained, this model being the that best correlation presented. The study of thermodynamic equilibrium of the adsorption was carried out at three temperatures (30, 45 and 60 ° C), where the differences in the adsorption at these temperatures were not statistically significant. The experimental data was adjusted to different adsorption models, obtaining a better fit to the Temkin model. Finally, the removal of dyes and organic matter was evaluated in an experimental wetland, obtaining removal efficiencies higher than 80% for methylene blue and 90% for organic matter.

ÍNDICE

Introducción	1
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO	4
1.1 Aguas residuales en la industria textil	4
1.1.1 Características	4
1.1.2 Métodos de tratamiento	5
1.2 Adsorción de colorantes	6
1.2.1 Factores que afectan la adsorción en fase líquida.....	6
1.2.2 Clasificación de los colorantes	7
1.2.2.1 Azul de metileno	7
1.2.3 Influencia del pH en los procesos de adsorción	8
1.2.4 Modelos cinéticos que describen la adsorción	9
1.2.5 Equilibrio termodinámico del proceso de adsorción	10
1.3 Humedales artificiales para el tratamiento de aguas residuales	14
1.3.1 Clasificación de los humedales	14
1.3.2 Componentes	15
1.3.3 Mecanismos de remoción de materia orgánica y colorantes	18
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS	21
2.1 Preparación del bagazo de caña de azúcar	21
2.2 Curva de calibración del azul de metileno	21
2.2.1 Obtención de la longitud de onda de máxima absorción	21
2.2.2 Preparación de la curva de calibración	22
2.3 Influencia del pH en el proceso de adsorción	22
2.4 Determinación de la cinética de adsorción	23
2.5 Estudio del equilibrio termodinámico de la adsorción de azul de metileno con bagazo de caña	24
2.6 Humedal	24
2.6.1 Descripción del sistema experimental.....	24
2.6.2. Evaluación de la remoción en el humedal.....	26
2.6.2.1 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)	26
CAPÍTULO 3. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	31

3.1 Estudio de adsorción de azul de metileno con bagazo de caña de azúcar.....	31
3.1.1 Distribución de tamaño del bagazo de caña	31
3.1.2 Obtención de la curva de calibración del azul de metileno.....	31
3.1.3 Influencia del pH en el proceso de adsorción	33
3.1.4 Evaluación la cinética de remoción de colorante con bagazo de caña de azúcar en estudios en discontinuo con azul de metileno	34
3.1.5 Equilibrio termodinámico de la adsorción del azul de metileno en bagazo de caña	36
3.2. Evaluación de la remoción en el humedal	41
3.2.1 Remoción de azul de metileno en el humedal	41
3.2.2 Remoción de materia orgánica en el humedal	42
CONCLUSIONES.....	43
RECOMENDACIONES.....	44
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45
ANEXOS	49

Introducción

A nivel mundial, se ha demostrado que las industrias contaminan y generan residuos que ponen en peligro los recursos hídricos, pues dañan y destruyen los ecosistemas del planeta. 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.[1]

La industria textil es una de las principales emisoras de residuos líquidos contaminados con colorantes y diversos productos orgánicos. Esta industria consume diariamente grandes cantidades de agua en la mayoría de sus procesos. Dichos efluentes se caracterizan generalmente por su elevada Demanda Química de Oxígeno (DQO), debido a los compuestos orgánicos refractarios; Demanda Biológica de Oxígeno (DBO), debida a la materia orgánica biodegradable, elevada temperatura, alto contenido en color, pH inestable y sólidos en suspensión [2]

A diferencia de las aguas urbanas, en las que la mayoría de los compuestos orgánicos son fácilmente biodegradables, el tratamiento de las aguas industriales textiles puede complicarse, por contener compuestos difíciles de degradar biológicamente. Por lo tanto, son muchos los casos en los que se requieren tratamientos más específicos y avanzados. El impacto ambiental de sus efluentes líquidos, que son descargados al sistema de alcantarillado o a un cuerpo de agua, es muy diverso, por la gran variedad de productos químicos (colorantes y auxiliares) y métodos de producción existentes en ellos. [3]

Diversas tecnologías han sido desarrolladas y probadas en sistemas de tratamiento de efluentes industriales coloreados. En general, los tratamientos biológicos no son

eficientes para tratar grandes volúmenes de efluentes, mientras que los procedimientos fisicoquímicos han sido comúnmente usados e incluyen procesos de floculación, precipitación, oxidación química avanzada, precipitación y adsorción. Sin embargo, algunas limitaciones como la generación de lodos, el costo de operación y reactivos, y la generación de subproductos solubles, usualmente más tóxicos, impiden su uso extendido. Existe entonces una justificada necesidad de búsqueda de nuevas alternativas de tratamiento, económicas y técnicamente competitivas. En este marco de referencia, la adsorción con carbón activado ha mostrado ser la estrategia más promisoría; sin embargo, su elevado costo restringe su implementación a gran escala; de allí que la exploración de materiales alternativos, con propiedades similares, de origen natural, fácil adquisición y por tanto mínimo valor económico, es imperiosa. [4]

En los últimos años han proliferado los estudios sobre los materiales adsorbentes, debido a que se producen en grandes cantidades, tienen un bajo costo y presentan buena capacidad de adsorción. La provincia de Villa Clara es una provincia azucarera, generando grandes cantidades de bagazo de caña de azúcar (BCA). La utilización del mismo como adsorbente se convierten en una opción atractiva, en estudios precedentes ha arrojado resultados satisfactorios en la adsorción de metales pesados y compuestos orgánicos[5, 6] por lo que profundizar en el empleo de los mismos como materiales adsorbentes, es importante para el desarrollo de una alternativa viable.

Otra alternativa de tratamiento de aguas residuales, basada en la depuración natural, se ha comenzado a implementar con elevada eficiencia de remoción de los contaminantes, como los humedales construidos. Los mismos son sistemas complejos e integrados en los que tienen lugar interacciones entre el agua, plantas, animales, microorganismos,

energía solar, suelo y aire; con el propósito de mejorar la calidad del agua residual y proveer un mejoramiento ambiental. En ellos se desarrollan procesos físicos, químicos y biológicos entre los que se encuentran la sedimentación, la adsorción a las partículas del suelo, la asimilación por las plantas y la transformación microbiana. [7] Diversas investigaciones han demostrado que estos sistemas de tratamiento son efectivos en la remoción de materia orgánica [8]

Por lo que se propone como objetivo general del trabajo, evaluar alternativas de tratamiento de bajo costo y alta eficiencia en la depuración de aguas residuales de la industria textil.

Objetivos específicos

1. Evaluar la influencia del pH en la adsorción de colorante (azul de metileno) con bagazo de caña de azúcar.
2. Evaluar la cinética de remoción de colorante con bagazo de caña de azúcar en estudios en discontinuo con azul de metileno.
3. Realizar el estudio de equilibrio termodinámico de la adsorción de azul de metileno con bagazo de caña de azúcar
4. Evaluar la eficiencia de remoción de materia orgánica y colorantes en humedales subsuperficiales.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1 Aguas residuales en la industria textil

Las aguas residuales de la industria textil provienen de una serie de procesos húmedos englobados bajo los términos de Preparación, Tintura y Acabados, estos procesos son el origen de la mayor parte de los efluentes acuosos de esta industria. Dichas aguas residuales poseen elevadas concentraciones de colorantes, contaminantes orgánicos refractarios, compuestos tóxicos, componentes inhibidores, tensoactivos, etc. [9]

La industria textil convencional utiliza grandes cantidades de agua y productos químicos en sus procesos. Esto supone un grave problema ambiental, debido a que la mayoría de estas industrias vierten sus residuales líquidos sin tratar a los ríos, conteniendo 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. [10]

1.1.1 Características

Las características de las aguas residuales generadas en una planta textil dependerán de las operaciones específicas que se realicen, principalmente del tipo de fibra tratada y de la maquinaria utilizada. Los efluentes de esta industria se caracterizan por una gran variabilidad de caudal y de carga contaminante, así como un bajo contenido de materias en suspensión y coloidales. [11]

Estas aguas residuales generalmente son coloreadas, su carga orgánica media es aproximadamente el doble que la de un agua residual urbana y no presenta

microorganismos patógenos [12]. Alrededor del 60 % de los colorantes en uso en la industria textil actual son colorantes reactivos, que se caracterizan por formar una unión éter con la fibra, lo que garantiza una mayor duración del color en el tejido [6].

1.1.2 Métodos de tratamiento

Sistemas de ozonación: En estos sistemas tiene lugar la oxidación del compuesto orgánico mediante la aplicación de ozono, es posible alcanzar porcentajes de remoción entre el 98 y 100 % para los diferentes tipos de colorantes, en periodos de tiempo inferiores a los 15 minutos. La reducción en los valores de DQO reportados para la ozonación, pueden variar en general, entre el 10 y el 48 %. [13]

La electrocoagulación: La tecnología utiliza valores de densidad de corriente, ha alcanzado porcentajes de remoción de color y disminución de DQO superiores al 90 y 80 %, respectivamente. [14]

Fenton/UV: Proceso de oxidación avanzada que consiste en la oxidación del compuesto orgánico mediante un oxidante y la luz ultravioleta. Mejora las cinéticas de remoción del carbono orgánico y de disminución de DQO sobre los diferentes tipos de colorantes y pigmentos, manteniendo los porcentajes de decoloración cercanos al 100 %.

Coagulación – floculación: Este proceso se basa en la adición de polielectrolitos o floculantes inorgánicos (sales de hierro o aluminio), que forman flóculos con las moléculas de colorante facilitando su eliminación por sedimentación, pueden remover entre el 53 y 100 % de color de una solución de colorante.

Procesos fotocatalíticos: Procesos de oxidación avanzada análogos al proceso fentón/UV, utilizan como principal catalizador el dióxido de titanio. Se remueve el color entre 90 y 100 %.[15]

Estos métodos muestran una gran eficiencia en la remoción de colorantes y DQO presentes en las aguas residuales de la industria textil, sin embargo, algunas limitaciones como la generación de lodos, el costo de operación y reactivos, y la generación de subproductos solubles, usualmente más tóxicos, impiden su uso extendido. Siendo necesario la búsqueda de nuevas alternativas de tratamiento, económicas y técnicamente competitivas.

1.2 Adsorción de colorantes

La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación o concentración de sustancias en una superficie o interface. El compuesto que se adsorbe se le llama adsorbato y la fase donde ocurre la adsorción se conoce como adsorbente [16].

La adsorción se clasifica en tipos según el mecanismo de interacción adsorbente-adsorbato:

- por intercambio: resulta de la atracción electrostática entre iones,
- adsorción física: se debe a las fuerzas de Van Der Waals. La especie química adsorbida se mueve en la interfase. En general se forman multicapas.
- adsorción química: ocurre cuando el adsorbato forma enlaces químicos fuertes en los sitios activos del adsorbente. Es muy importante en la catálisis heterogénea. En general se forman monocapas [17].

1.2.1 Factores que afectan la adsorción en fase líquida

La adsorción en fase líquida se debe a las interacciones entre los solutos en solución y los grupos funcionales en la superficie del adsorbente sólido. Los principales factores que afectan la adsorción son los siguientes:

- Propiedades de textura de los adsorbentes

- Carga superficial del adsorbente y punto de carga cero.
- Sitios activos de los adsorbentes.
- pH de la solución
- Temperatura
- Tamaño de la partícula [18].

1.2.2 Clasificación de los colorantes

La estructura de los colorantes presenta dos componentes esenciales: el grupo cromóforo, responsable de producir el color, y el auxocromo, 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.

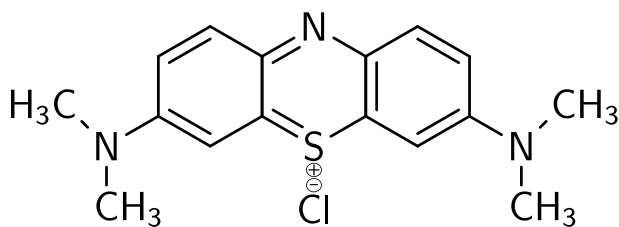
Una clasificación práctica de los colorantes es teniendo en cuenta su comportamiento químico, según sean básicos, ácidos o neutros. Los colorantes ácidos o aniónicos son aquellas sales colorantes en las que el ion colorante es un anión. Por lo tanto, los colorantes ácidos se ionizan para dar la porción 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 [19]

1.2.2.1 Azul de metileno

El Azul de Metileno (AM) es un colorante comúnmente utilizado en la industria para la tinción de algodón, seda y madera, no es considerado tóxico, pero su presencia por períodos prolongados puede ocasionar varios efectos nocivos para el ser humano y algunos animales. Así, por ejemplo, tras su inhalación, puede causar dificultad y agitación en la respiración, mientras su ingestión causa náuseas, vómitos, confusión mental, entre otras. [20]Las características de alta solubilidad, brillo y resistencia de este colorante de

naturaleza catiónica justifican su amplio uso en la industria textil. Su fórmula molecular es $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$ (cloruro de 3,7-bis [dimetilamina]-fanazationio o también conocido como cloruro de tetrametiltionina. La masa molecular es de 373,9 g, lo que corresponde a clorhidrato de azul de metileno con tres grupos de agua. El carácter catiónico de esta molécula se debe a las cargas positivas del nitrógeno [21].

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[22].

1.2.3 Influencia del pH en los procesos de adsorción

La influencia del pH de la solución es uno de los principales factores que afectan la capacidad de sorción en solución acuosa. La acidez influye considerablemente porque la carga de la superficie del biosorbente es función del pH de la solución [23]. Numerosos autores refieren que la variación en el pH puede cambiar las características y disponibilidad de los iones metálicos en disolución y modificar el estado químico de los grupos funcionales que son responsables de la biosorción. La introducción de soluciones ácidas o básicas fuertes podrían alterar las propiedades superficiales de los sorbentes, así como el carácter iónico y el estado de agregación de los colorantes [24].

1.2.4 Modelos cinéticos que describen la adsorción

El modelo cinético predice la evolución temporal del proceso bajo determinadas condiciones experimentales e indica el posible mecanismo de adsorción [25]. Estos aspectos tienen gran importancia práctica y técnica porque permiten estimar los tiempos para remover sustancias y de residencia en la interfase sólido-líquido, la cantidad adsorbida, la velocidad de sorción y la naturaleza de las etapas de velocidad.

Los modelos cinéticos que mejor se han ajustado a los datos experimentales en procesos de adsorción de diferentes tipos de colorantes son:

- ✓ El modelo de pseudo segundo orden, basado en la capacidad de adsorción del material adsorbente, es capaz de predecir el comportamiento del proceso en un amplio rango de condiciones de operación[26], puede expresarse como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{s2}(q_e - q_t)^2 \quad (1.1)$$

Para condiciones de fronteras $t=0$; $q_t=0$ y para $t= t$; $q_t=q_t$ la forma integrada de la Ecuación 1.1, es:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (1.2)$$

Donde:

q_t : capacidad de adsorción en el tiempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

q_e : capacidad de adsorción en el equilibrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

k_{s2} : constante de velocidad de adsorción de pseudo segundo orden ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

h : velocidad inicial de adsorción ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) ($k_{s2} \cdot q_e^2$)

- ✓ El modelo de Elovich, es de aplicación general en procesos de quimiosorción, supone que los sitios activos del adsorbente 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.

Es una relación logarítmica y generalmente se expresa de la forma utilizada por [27].

$$q_t = E_0 + E_1 \cdot \ln(t) \quad (1.3)$$

Donde:

qt: capacidad de adsorción en un tiempo t (mg.g⁻¹).

Eo: extensión de superficie ocupada (mg.g⁻¹)

E1: velocidad de biosorción inicial (mg.g⁻¹.min⁻¹).

1.2.5 Equilibrio termodinámico del proceso de adsorción

La capacidad del sustrato para remover sustancias tóxicas se evalúa a través de isotermas de adsorción. Los experimentos consisten en poner en contacto una masa conocida del material adsorbente con una serie de disoluciones a concentraciones crecientes del material tóxico y se establece un equilibrio entre la concentración de este material adsorbida a la biomasa y la concentración que permanece en solución. La isoterma de adsorción se representa gráficamente, como la aparente adsorción del soluto en función de la concentración de equilibrio[28].

Las isotermas de adsorción más comúnmente usadas para describir la adsorción son las de Langmuir y Freundlich [29],sin embargo también se han usado los modelos de adsorción de Dubinin-Radushkevich, Temkin y Sips entre otros. [30]

Modelo Langmuir

El modelo propuesto por Langmuir se desarrolló teóricamente y tiene como base las siguientes suposiciones:

- La adsorción ocurre exclusivamente en sitios específicos localizados sobre la superficie del adsorbente.
- Únicamente una molécula del adsorbato se adsorbe o une sobre cada sitio.
- No existe interacción entre las moléculas adsorbidas adyacentes.
- El calor de adsorción es el mismo para todos los sitios.

El modelo de Langmuir puede ser representado por la Ecuación 1.4:

$$q = \frac{q_{max} \cdot k_{ads} \cdot C_e}{(1 + k_{ads} \cdot C_e)} \quad (1.4)$$

Ecuación en la cual:

C_e = Concentración de soluto en el equilibrio, mg/L.

q = Masa de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente, mg/g.

$q_{m\acute{a}x}$ = Máxima masa de soluto que se adsorbe sobre el adsorbente, mg/g.

k_{ads} = Constante de la isoterma de Langmuir relacionada con el calor de adsorción, L/mg, que depende de la temperatura

En sistemas líquido-sólido $q_{m\acute{a}x}$ representa la máxima capacidad de adsorción, ya que la masa de soluto adsorbido se hace asintótica a este valor. [31]

Modelo Freundlich

La isoterma de adsorción de Freundlich es otro modelo ampliamente usado en sistemas líquido-sólido. Esta isoterma se obtuvo empíricamente y se ha demostrado que se puede aplicar a adsorbentes que tienen superficies energéticamente heterogéneas.

El modelo de Freundlich, puede ser representado por la Ecuación 1.5:

$$q_e = K_F \cdot C^{1/n} \quad (1.5)$$

Donde

k_F = Constante de la isoterma de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción.

n = Intensidad de la adsorción.

q_e = Masa de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente, mg/g.

La isoterma de Freundlich se puede obtener teóricamente suponiendo que la distribución de la energía de adsorción en los sitios activos del adsorbente es esencialmente de tipo exponencial. En otras palabras: la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea. Además, la masa de soluto adsorbido sobre el adsorbente continúa aumentando cuando se eleva la concentración del soluto en el equilibrio y no se hace asintótica a altas concentraciones, como ocurre con la isoterma de Langmuir [32].

Modelo de Sips

El modelo de Sips es una combinación de las isotermas de Langmuir y Freundlich, deducida para predecir la adsorción en sistemas heterogéneos, a bajas concentraciones es reducida a Freundlich y a altas concentraciones predice la adsorción en monocapas, característica de la isoterma de Langmuir. Este modelo es representado por la expresión

1.6 [33]

$$\ln K/q = -\beta \ln C_e + \ln b \quad (1.6)$$

Siendo:

K : Constante de adsorción de Sips, L/g.

b : Constante relacionada con la energía de adsorción, L/mg.

β : Exponente de Sips.

Modelo de Dubinin-Radushkevich

El modelo de Dubinin-Radushkevich puede representarse por la ecuación (1.7)

$$\ln q = \ln q_{\max} - k\epsilon^2 \quad (1.7)$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (1.8)$$

Siendo:

K: Constante relacionada con la energía de adsorción, g²/kJ.

ε : Potencial de Polanyi, kJ/mol

R: Constante de los gases, 8,314 J/mol K

T: Temperatura absoluta, K

Modelo de Temkin

La ecuación de la isoterma de Temkin contiene un factor que tiene en cuenta las interacciones adsorbente-adsorbato. Se basa en el hecho de que el calor de adsorción de todas las moléculas en la capa superior de adsorbente desciende de forma lineal con las del fondo debido a la repulsión entre el adsorbente y el adsorbato y la adsorción se lleva a cabo en la superficie. Además, también asume que el descenso en el calor de adsorción es lineal en lugar de logarítmico, como queda implícito en la isoterma de Freundlich.

La ecuación del modelo es la que sigue:

$$q_e = B * \ln(A_T) + B * \ln C_e \quad (1.9)$$

$$B = \frac{R * T}{b_T} \quad (1.10)$$

Donde, T es la temperatura absoluta en Kelvin y R es la constante universal de los gases, A_T es la constante de equilibrio de la isoterma de Temkin (L/g), b_T es la constante de la isoterma de Temkin y B es la constante relacionada con el calor de adsorción (J/mol). Las constantes A_T y b_T se determinan de graficar q_e vs $\ln C_e$.

1.3 Humedales artificiales para el tratamiento de aguas residuales

Los humedales eliminan contaminantes mediante varios procesos que incluyen sedimentación, degradación microbiana, acción de las plantas, absorción, reacciones químicas y volatilización. [34] El funcionamiento de los humedales artificiales se fundamenta en: la actividad bioquímica de microorganismos, la asimilación y transformación de los contaminantes por las plantas, así como el aporte de oxígeno, y los procesos de adsorción del sustrato. En conjunto, estos elementos eliminan materiales disueltos y suspendidos en el agua residual y biodegradan materia orgánica hasta mineralizarla y formar nuevos organismos.[35]

Los humedales tienen tres funciones básicas que les confieren atractivo potencial para el tratamiento de aguas residuales: fijan físicamente los contaminantes en la superficie del suelo y la materia orgánica, utilizan y transforman los elementos por medio de los microorganismos y logran niveles de tratamiento consistentes con un bajo consumo de energía y poco mantenimiento[1].

1.3.1 Clasificación de los humedales

Los humedales artificiales pueden ser clasificados según el tipo de macrófitas que se empleen en su funcionamiento: macrófitas fijas al sustrato (enraizadas) o macrófitas flotantes libres y según la forma de vida de estas macrófitas, los humedales artificiales pueden ser clasificados en:

1. Sistemas de tratamiento basados en macrófitas de hojas flotante.
2. Sistemas de tratamiento basados en macrófitas sumergida.
3. Sistemas de tratamiento basados en macrófitas enraizadas emergente.

Los humedales basados en macrófitas enraizadas emergentes pueden ser de dos tipos, de acuerdo a la circulación del agua que se emplee: 1. humedales de flujo superficial, si el agua circula en forma superficial por entre los tallos de las macrófitas y 2. humedales de flujo subsuperficial, si el agua circula por debajo de la superficie del estrato del humedal.

Los sistemas de flujo subsuperficial, se caracterizan por que la circulación del agua en los mismos se realiza a través de un medio granular (subterráneo), con una profundidad de agua cercana a los 0,6 m. La vegetación se planta en este medio granular y el agua está en contacto con los rizomas y raíces de las plantas. Los humedales de flujo subsuperficial pueden ser de dos tipos: (a) en función de la forma de aplicación de agua al sistema: humedales de flujo subsuperficial horizontal, el agua residual fluye horizontalmente por la celda del humedal, teniendo como principal ventaja la simplicidad en la construcción y operación y (b) humedales de flujo subsuperficial vertical, en este sistema el agua fluye de manera descendente. El agua residual se distribuye en toda la superficie del lecho y percola en el mismo, entre las diferentes capas de material filtrante, siendo este su principal inconveniente ya que el sistema dosificador del agua residual le confiere una mayor complejidad en la construcción y operación .[35, 36]

1.3.2 Componentes

Los principales componentes de un humedal que influyen sobre el proceso depurativo son los siguientes:

Planta

El mayor beneficio de las plantas es la transferencia de oxígeno a la zona de la raíz y absorción de los metales pesados biodisponibles. Su presencia física en el sistema

permite la penetración a la tierra o medio de apoyo y transporta el oxígeno de manera más profunda, de lo que llegaría naturalmente a través de la sola difusión [37]

Las plantas emergentes viven en aguas poco profundas, son anfibias, arraigadas en el suelo, y cuyos tallos y hojas emergen fuera del agua, pudiendo llegar hasta alturas de dos y tres metros contribuyen al tratamiento del agua residual y esorrentía de varias maneras:

- Estabilizan el substrato y limitan la canalización del flujo.
- Dan lugar a velocidades de agua bajas y permiten que los materiales suspendidos se depositen.
- Toman el carbono, nutrientes, y elementos de traza como los metales y los incorporan a los tejidos de la planta.
- Transfieren gases entre la atmósfera y los sedimentos.
- El escape de oxígeno desde las estructuras subsuperficiales de las plantas, oxigena otros espacios dentro del sustrato.
- El tallo y los sistemas de la raíz dan lugar a sitios para la fijación de microorganismos.

Las plantas emergentes que frecuentemente se encuentran en la mayoría de los humedales para aguas residuales son las espadañas o enneas (*Typhasp.*), la caña o junquillo (*Phragmitescommunies*), los juncos (*Juncos sp.*), (*Scirpussp.*), (*Carexsp.*), (*Heliconias sp*) [38] y las *Cyperaceas* (*CyperusAlternifolius*). Stottmeister y colaboradores plantean que se deben elegir especies que presenten un buen desarrollo y crecimiento, principalmente especies nativas, ya que están adaptadas al clima local, los suelos, y la comunidad de plantas y animales del entorno [39]

Sustrato

El sustrato empleado en humedales subsuperficiales, es una mezcla específica de componentes determinados por razones de conductividad hidráulica y propiedades físico-químicas. El suelo y la mezcla del sustrato se seleccionan dependiendo de la composición del agua a tratar.

Según Izquierdo y Pérez en los sistemas con flujo subsuperficial el medio puede ser suelo, arena o grava y los espacios libres del medio sirven como canales para el flujo del agua[40]. Sobre la superficie del medio, crece la masa de microorganismos semejante a lo que ocurre en un filtro percolador.

El sustrato, sedimentos, y los restos de vegetación son importantes por varias razones:

- Soportan a muchos de los organismos vivientes en el humedal.
- La permeabilidad del sustrato afecta el movimiento del agua a través del humedal.
- Muchas transformaciones químicas y biológicas (sobre todo microbianas) tienen lugar dentro del sustrato.
- El sustrato proporciona almacenamiento para muchos contaminantes. [41]

Microorganismos

Una característica importante de los humedales es que sus funciones son principalmente reguladas por los microorganismos y su metabolismo. Los microorganismos incluyen bacterias, levaduras, hongos y protozoarios. La biomasa microbiana consume gran parte del carbono orgánico y muchos nutrientes.

La actividad microbiana:

- Transforma un gran número de sustancias orgánicas e inorgánicas en sustancias inocuas o insolubles.

- Altera las condiciones de potencial redox del sustrato y así afecta la capacidad de proceso del humedal.
- Está involucrada en el reciclaje de nutrientes.

Algunas transformaciones microbianas son aeróbicas (es decir, requieren oxígeno libre) mientras otras son anaeróbicas (tienen lugar en ausencia de oxígeno libre). Muchas especies bacterianas son facultativas, es decir, son capaces de funcionar bajo condiciones aeróbicas y anaeróbicas en respuesta a los cambios en las condiciones medioambientales. [42]

1.3.3 Mecanismos de remoción de materia orgánica y colorantes

Materia Orgánica: La eliminación de la materia orgánica en los humedales es compleja ya que es el resultado de la interacción de numerosos procesos que suceden de forma simultánea. La materia orgánica particulada es retenida por filtración cerca de la entrada en sistemas horizontales y cerca de la superficie en verticales.

En los sistemas horizontales hay supuestamente pocos lugares con condiciones aeróbicas, y por tanto en una parte muy importante del lecho las bacterias fermentativas facultativas crecen originando ácidos grasos como el acético y el láctico, alcoholes como el etanol y gases como el hidrógeno. Estos compuestos representan sustratos para las bacterias sulfato reductoras y metanogénicas, todas ellas anaeróbicas. En los sistemas verticales la presencia de oxígeno en todo el lecho inhibe las reacciones de tipo anaeróbico, predominando la degradación por vía aeróbica, por lo que se alcanzan mejores rendimientos de eliminación [43].

Ya sea por vía aeróbica o anaeróbica, la mayoría de los autores [44]; [45] y [46] coinciden en que el mecanismo de remoción fundamental en la reducción de la materia orgánica

en los humedales es la degradación biológica (por la acción de los microorganismos, principalmente bacterias) y la filtración, alcanzándose eficiencias de remoción de un 90 %.

[47] plantean que el rendimiento de eliminación de la materia orgánica en sistemas de humedales horizontales y verticales es óptimo si están bien diseñados, construidos y explotados. Tanto para la DQO como para la DBO₅ se alcanzan rendimientos que oscilan entre 75 y 95% produciendo efluentes con concentración de DQO menor de 60 mg/L y de DBO menor de 20 mg/L.

CAPÍTULO 2.
MATERIALES Y
MÉTODOS

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Preparación del bagazo de caña de azúcar

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 y el producto del fondo del tamiz (menor que 0,63 mm).
3. Lavado. Se lava con abundante agua destilada.
4. Secado. Se seca en una estufa Binder a una temperatura de 50 °C por un tiempo de 48 h.

2.2 Curva de calibración del azul de metileno

2.2.1 Obtención de la longitud de onda de máxima absorción

1. Se pesan 0,01 g de azul de metileno y se diluye en 100 mL de agua destilada para obtener una disolución stock de concentración 100 mg/L.
2. Se toman 1,25 mL de la solución stok y se enrasa hasta 25 mL con agua destilada para obtener una solución de concentración 5 mg/L.
3. Se realiza un barrido de exploración 400 nm a 700 nm en el espectrofotómetro UV-VIS (GenesysThermoElectronCorporation) para escoger la longitud de onda de máxima de absorción.
4. Se obtiene el espectro de absorción de azul de metileno en el rango de longitudes de onda analizado y la longitud de onda de máxima absorción.

2.2.2 Preparación de la curva de calibración

Se construye una curva de calibración usando los volúmenes que se especifican en el procedimiento, a partir del reactivo sólido azul de metileno.

Procedimiento

1. Se preparan los patrones para la construcción de la curva con la solución stock descrita anteriormente, tomando los volúmenes que se especifican en la tabla 2.1 y enrasando hasta 25 mL con agua destilada.
2. Se realiza la lectura de cada patrón a la longitud de onda de máxima absorción (665 nm) y se obtiene la curva de calibración.

Tabla 2.1. Preparación de la curva de calibración del azul de metileno.

Concentración de azul de metileno (mg/L)	Volumen (mL)
1	0,25
2	0,50
5	1,25
7	1,75
10	2,50
13	3,25

2.3 Influencia del pH en el proceso de adsorción

Para determinar la influencia del pH en el proceso de adsorción, se toman intervalos de pH de 2 a 8, manteniendo el tiempo de contacto de 20 minutos, la concentración de adsorbente en 10 g/L, la concentración del azul de metileno de 10 mg/L, la agitación en 15 rpm, el tamaño de partícula comprendidos entre (0,63-0,84) mm y la temperatura a 30 °C. Una vez establecidos los parámetros se procede a la realización del experimento. [48]

2.4 Determinación de la cinética de adsorción

Para determinar el tiempo de contacto óptimo en el proceso de adsorción, se toman intervalos de tiempo de 0 a 100 min, manteniendo el pH en 7, la concentración de adsorbente en 10 g/L, la agitación en 80 rpm, tamaños de partículas comprendidos entre (0,35-0,84) mm y la temperatura a 30 °C. [49]

Una vez establecidos los parámetros se procede a la realización del experimento.

Concluido el tiempo establecido para cada muestra se determina el porcentaje de remoción por la Ecuación 2.1 y la capacidad de adsorción en el tiempo (q_t) mediante la Ecuación

2.2

$$\%R = \left(\frac{c_0 - c_f}{c_i} \right) * 100 \quad (2.1)$$

$$q_t = \frac{(c_i - c_o) * v}{m} \quad (2.2)$$

Donde:

q_t , capacidad de adsorción en el tiempo (mg/g)

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

m , masa de adsorbente (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 descritos en el capítulo 1, utilizando el procesador de datos experimentales de biosorción en medio acuoso desarrollado por [50]

2.5 Estudio del equilibrio termodinámico de la adsorción de azul de metileno con bagazo de caña

Para la realización de los experimentos se toman 5 soluciones de concentraciones 15, 35, 75, 125 y 150 mg/L a las temperaturas de 30, 45 y 60 °C, a pH 7 y con un tiempo de contacto de 20 minutos. [51]

Posteriormente se calcula la cantidad de colorante adsorbida q_t (mg/g) mediante la ecuación

$$q_t = (C_i - C_e) * V/m \quad (2.5)$$

Donde:

C_i : Concentración inicial mg/L

C_e : Concentración equilibrio mg/L

V : Volumen de la solución L

m : masa de adsorbente g

Se realiza el ajuste de los datos experimentales a los modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Sips, Dubinin-Radushkevich y Temkin, utilizando el procesador de datos experimentales de biosorción en medio acuoso [50], donde mediante los gráficos de las ecuaciones linealizadas de dichos modelos, se obtienen las constantes de los mismos y el que mejor reproduce los datos experimentales.

2.6 Humedal

2.6.1 Descripción del sistema experimental

Se utilizó un sistema experimental (Figura 2.2) que consiste en un humedal subsuperficial horizontal con las siguientes características:

Dimensiones: de 0,45 m de largo; 0,33 m de ancho y 0,2 m de profundidad con un área superficial: 0,15 m².

Sustrato: Suelo ferralítico rojo, presenta alto contenido de minerales, lo que favorece la remoción de los contaminantes en el humedal. Investigaciones realizadas sobre la depuración de aguas residuales domésticas con humedales subsuperficiales brindaron resultados satisfactorios con el empleo del suelo ferralítico rojo[42]. Dicho suelo fue caracterizado anteriormente por [42] donde se corroboró el alto contenido de hierro, aluminio y manganeso en el mismo.

Planta emergente: *Cyperus Alternifolius*. La misma fue escogida por ser estudiada en este país anteriormente mostrando elevadas eficiencias de remoción a los contaminantes expuestos y elevada resistencia a condiciones adversas [52]. Es una especie perenne, herbácea y se desarrolla bien bajo condiciones de estrés. Las plantas de dicha especie fueron tomadas en zonas aledañas a la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas.



Figura 2.2. Humedal experimental

2.6.2. Evaluación de la remoción en el humedal.

Para evaluar la remoción del colorante en el sistema de tratamiento se utilizaron dos soluciones de azul de metileno de 5 y 10 mg/L respectivamente, las que fueron aplicadas al humedal con un flujo continuo. Las soluciones fluyeron horizontalmente en el humedal, cubriendo todo el lecho, se determinó la concentración de azul de metileno en el agua efluente del humedal y mediante la ecuación 2.6 se determina la eficiencia de remoción del azul de metileno.

$$\% R = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad 2.6$$

Donde:

C_i: Concentración inicial (mg. L⁻¹)

C_f: Concentración final (mg. L⁻¹)

Con el objetivo de evaluar el comportamiento del humedal con aguas residual real, procedente de una instalación textil, se realizó la evaluación de la remoción de materia orgánica en el agua residual efluente de la Empresa de Confecciones Fenix “Juan Pedro Carbo Servia” ubicada en el municipio de Remedios, provincia de Villa Clara, mediante el mismo procedimiento utilizado en la evaluación de la remoción del azul de metileno, pero determinando la remoción de materia orgánica mediante el ensayo de DQO y de manera visual la disminución del color en la misma.

2.6.2.1 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Este procedimiento establece la metodología para la determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) en muestras de agua y aguas residuales.

Materiales y equipamiento

- Equipo de DQO de 6 plazas (Modelo 4000638)

- Balanza analítica
 - Estufa
 - Erlenmeyer
 - Bureta graduada y pipetas certificadas
 - Probetas
 - Sulfato de plata ($\text{Ag}_2 \text{SO}_4$)
 - Sulfato de hierro (II) y de amonio hexahidratado ($\text{Fe} (\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)
 - Dicromato de potasio ($\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$)
 - Sulfato de mercurio (II). (Hg SO_4)
 - Hidrógeno ftalato de Potasio. ($\text{K H}_2 \text{C}_8 \text{O}_4$)
 - Sulfato de hierro (II) heptahidratado. ($\text{Fe SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
 - Indicador Fenantrolina 1-10 monohidratada
 - Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 $\rho = 1.84\text{g/mol}$)
- ✓ Procedimiento

Se introducen, en el tubo de digestión de DQO 10 mL de la muestra a analizar (en caso de aguas y aguas residuales). Si el valor de DQO de la muestra es superior a 700 mg/L, se realiza una dilución de la muestra original para obtener un valor de DQO, comprendido entre 350 mg/L y 700 mg/L. Se añaden 5 mL de dicromato de potasio y algunas bolas reguladoras de la ebullición a la muestra y se homogeneiza cuidadosamente.

Se añaden lentamente 15 mL de sulfato de plata-ácido sulfúrico, agitando cuidadosamente el tubo con un movimiento circular, enfriándolo bajo agua corriente fría o en un baño de hielo, con el fin de evitar toda pérdida de sustancias orgánicas volátiles.

Se colocan los tubos preparados en la gradilla porta-tubos sobre su soporte. Con la ayuda

de la gradilla se introducen en el bloque metálico calefactor. Se acopla sobre cada tubo un refrigerante de manera que encajen bien las juntas esmeriladas. Se programa la temperatura de trabajo y el tiempo de duración del reflujo en el regulador de temperatura y tiempo RAT, según la Instrucción de Trabajo del equipo. Finalizado el tiempo de reflujo y la muestra esté a temperatura ambiente, se titula el exceso de dicromato, con sulfato de hierro (II) y de amonio en presencia de 1 o 2 gotas de ferroína como indicador hasta punto final (rojo vino).

Ensayo en “blanco”: Se realiza un ensayo en “blanco” al mismo tiempo que la determinación, siguiendo el procedimiento anterior, pero reemplazando la muestra por 10 mL de agua destilada.

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

Cálculo

$$\text{DQO}(\text{mgO}_2/\text{l}) = \frac{8000 * C * (V_1 - V_2)}{V_0} \quad (2.7)$$

Donde:

C - Concentración en mol/l de la solución de sulfato de hierro (II) y de amonio ya calculada.

V₀- Volumen en mL, de la muestra utilizada para la determinación.

V₁ - Volumen en mL de la solución de sulfato de hierro (II) y de amonio utilizada para el ensayo en blanco.

V_2 - volumen en mL de la solución de sulfato de hierro (II) y de amonio gastados en la titulación de la muestra.

8000 – masa molar de $\frac{1}{2}$ de O_2 .

Nota: Si la muestra se ha diluido, se multiplica el resultado final por el factor de dilución.

CAPÍTULO 3.
PRESENTACIÓN Y
ANÁLISIS DE RESULTADO

CAPÍTULO 3. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Estudio de adsorción de azul de metileno con bagazo de caña de azúcar

3.1.1 Distribución de tamaño del bagazo de caña

La distribución del tamaño de partícula obtenido para el BCA se observa en la Figura 3.1, la distribución de tamaño de partículas una vez tamizado el adsorbente resulta desigual obteniéndose mayor cantidad en los valores superiores a 2,5 mm y cantidades inferiores 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 para la realización del experimento y no se toman los mayores tamaños por tener menor superficie específica, debido a esto se escogen los valores intermedios para la realización de los experimentos de adsorción (0.35-0.63; 0.63-0.84; 0.84-1). (Anexo 2)

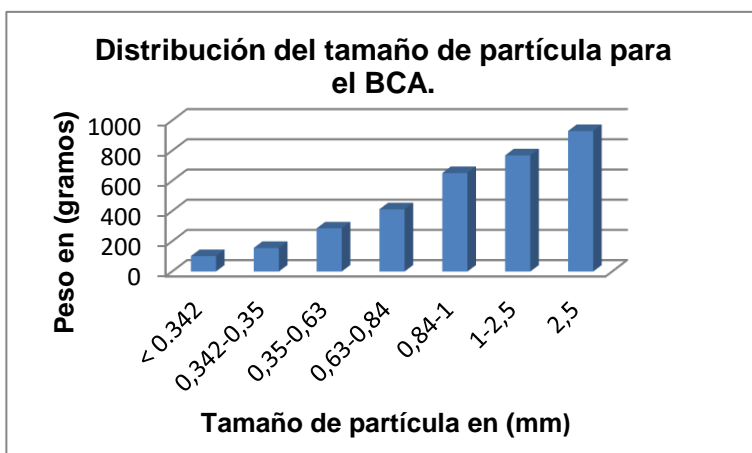


Figura 3.1. Distribución del tamaño de partículas del BCA tamizado.

3.1.2 Obtención de la curva de calibración del azul de metileno

Se realizó el barrido para obtener la longitud de onda de máxima absorción, correspondiéndose con el máximo de absorbancia la longitud de onda de 665 nm (figura

3.2), escogiéndose esta para la realización de la curva de calibración y para los estudios de adsorción.

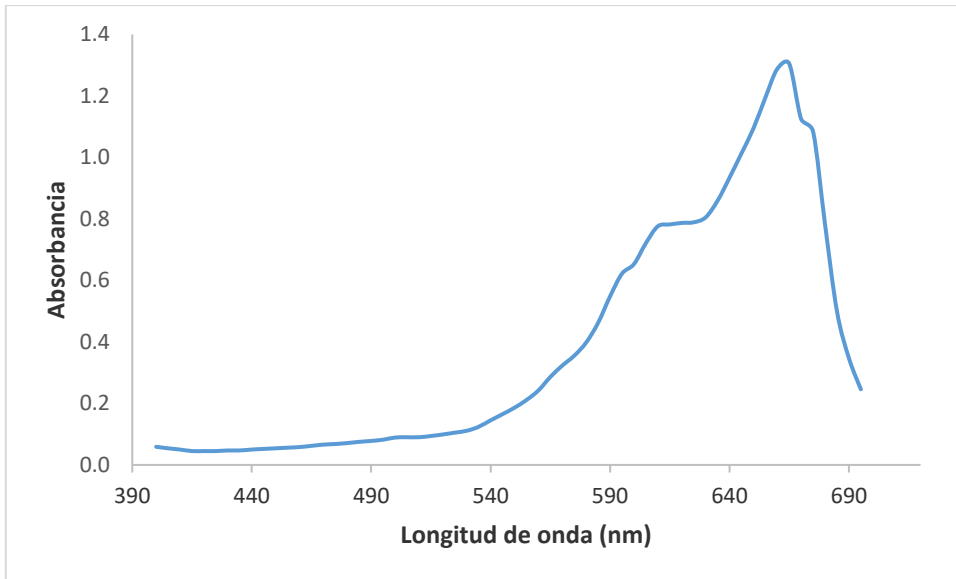


Figura 3.2. Espectro de absorción del azul de metileno

Los valores obtenidos para la curva de calibración de azul de metileno se muestran en la figura 3.3. El valor R^2 de 0,9992 demuestra que no existen diferencias apreciables entre los valores experimentales de absorbancia obtenidos y los puntos de concentración de la curva; por tanto, se puede afirmar que la linealidad es adecuada.

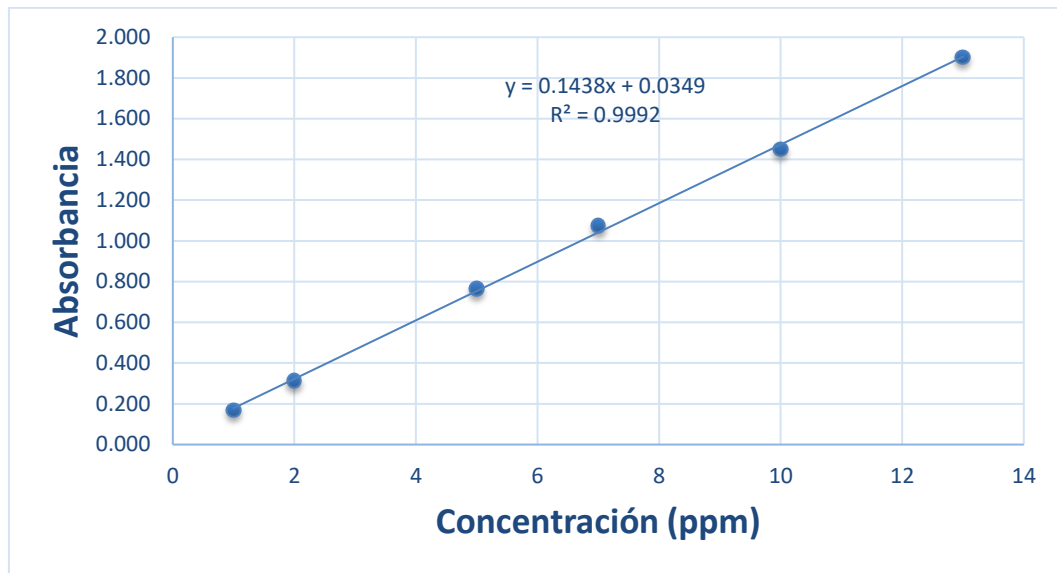


Figura 3.3 Curva de calibración de azul de metileno

Estos resultados se corroboran con el análisis del gráfico de los residuales, donde se observa que los puntos están distribuidos al azar alrededor del eje-X (figura 3.4).

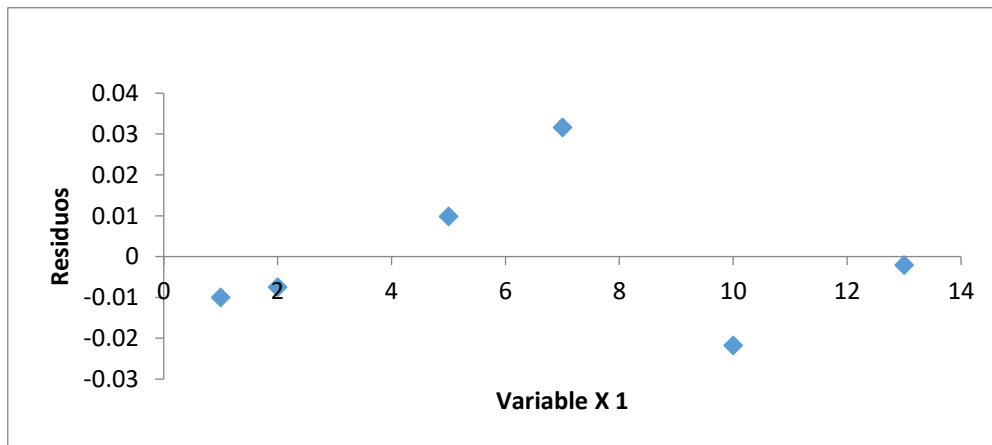


Figura 3.4 Análisis de los residuos de la curva de calibración

3.1.3 Influencia del pH en el proceso de adsorción

La figura 3.5 muestra la influencia del pH en la adsorción, observándose que las menores concentraciones de azul de metileno en el equilibrio se obtuvieron a pH 4 y 7. El análisis estadístico realizado muestra que existen diferencias significativas entre los valores de

concentraciones en el equilibrio a los diferentes pH ($p= 0,0001$), obteniéndose la menor concentración a pH 7. En el anexo 3 se muestra un resumen del análisis estadístico realizado. Finalmente, se escoge el pH 7 para los estudios de adsorción por presentar un mejor comportamiento en cuanto a la adsorción y por ser un pH neutro, similar al del agua residual efluente de la fábrica.

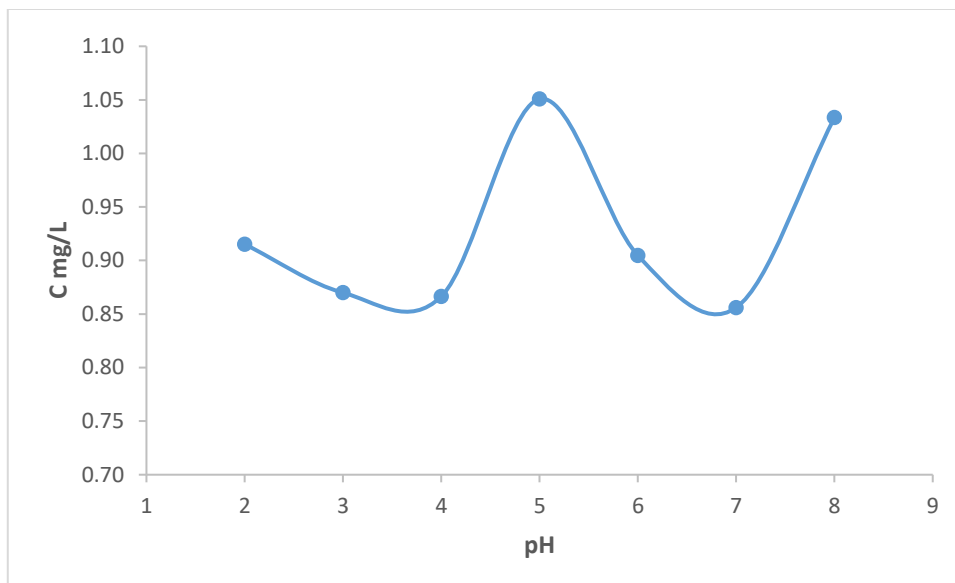


Figura 3.5 Influencia del pH en la adsorción de azul de metileno en el bagazo de caña

3.1.4 Evaluación la cinética de remoción de colorante con bagazo de caña de azúcar en estudios en discontinuo con azul de metileno

Los porcentos de remoción de azul de metileno obtenidos son elevados desde los primeros minutos en que se ponen en contacto el material adsorbente con las soluciones (figura 3.6), comenzando en 62 % y posteriormente ascendiendo hasta el orden de 96 %, siendo constante al cabo de 20 minutos.

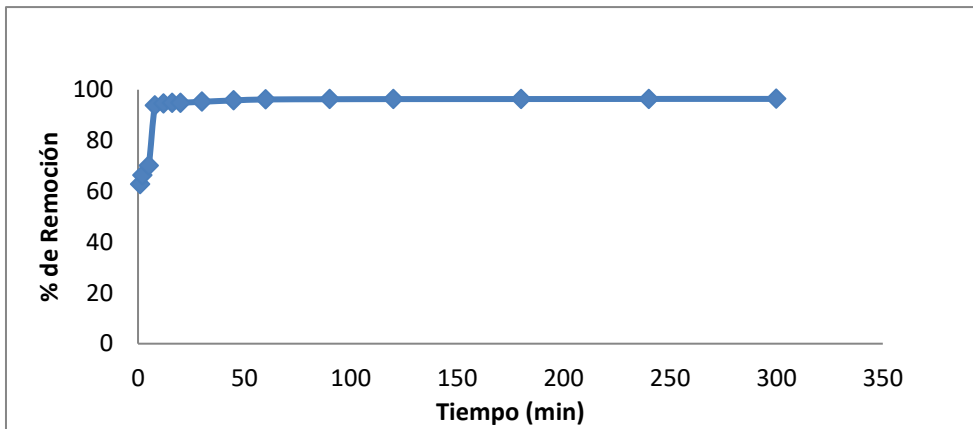


Figura 3.6 Cinética de adsorción de azul de metileno en el bagazo de caña

En las figuras 3.7 y 3.8 se observa el ajuste a los modelos de pseudo segundo orden y Elovich respectivamente, obteniéndose un mejor ajuste para el modelo de pseudo segundo orden. Estos resultados están en correspondencia con lo reportado por [18, 29, 33] para diferentes sustratos y colorantes.

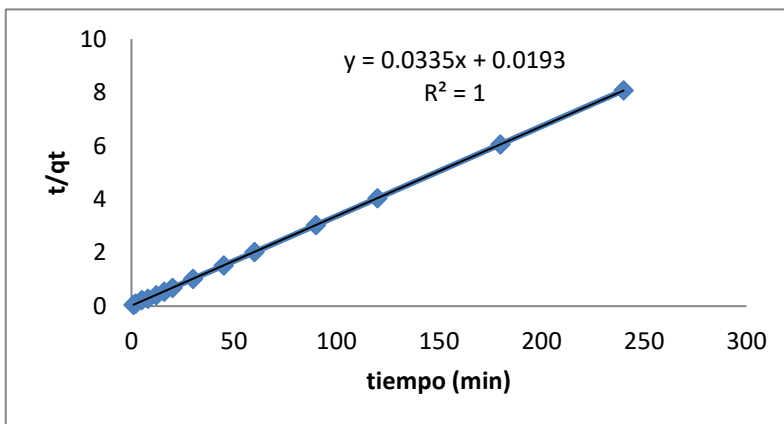


Figura 3.7 Modelo pseudo segundo orden

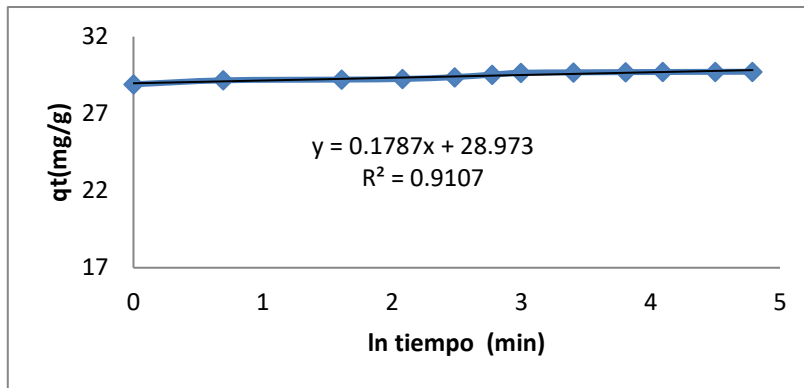


Figura 3.8 Modelo de Elovich

En la tabla 3.1 se muestran las constantes obtenidas para ambos modelos utilizados, así como el coeficiente de correlación.

Tabla 3.1. Constantes de los modelos cinéticos.

Modelos cinéticos	R²	K₂ (g/mg min)	E1 (g/mg min)	E0 (g/mg)
Pseudo-segundo orden	1	0,058	-	-
Elovich	0,910	-	28,97	0,18

3.1.5 Equilibrio termodinámico de la adsorción del azul de metileno en bagazo de caña

En la Figura 3.9 se observa la representación gráfica de la isoterma de adsorción obtenida, en función de la variación de la adsorción con la concentración de adsorbato en la solución, a temperatura constante (30, 45 y 60°C), para el azul de metileno. En la misma se puede observar el mismo comportamiento a las tres temperaturas, estas diferencias no son estadísticamente significativas ($p = 1,00$), por lo que se evidencia la no dependencia de la adsorción con la temperatura en el intervalo analizado (30-60 °C). Un resumen del análisis estadístico realizado se muestra en el anexo 4.

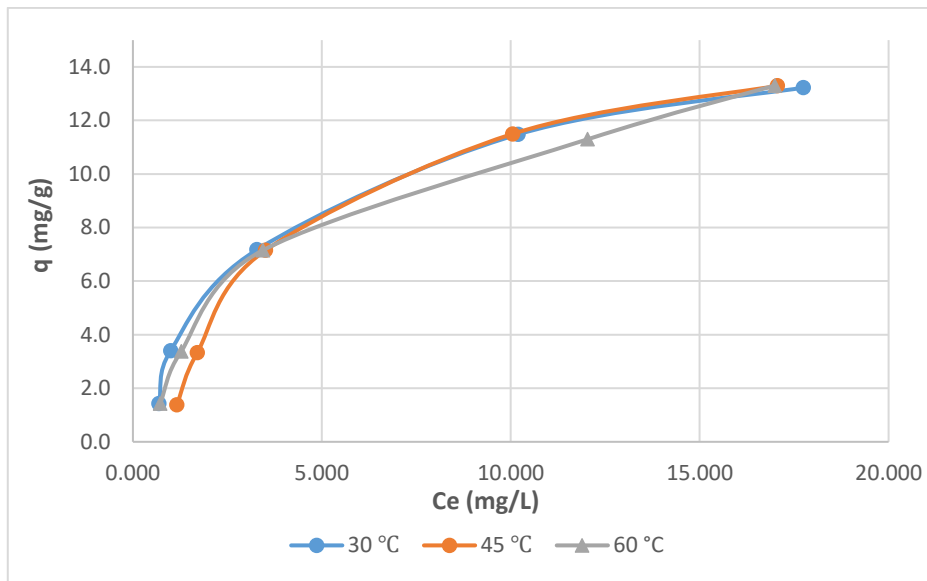


Figura 3.9 Isotherma de adsorción del azul de metileno obtenida a las tres temperaturas. Los resultados experimentales fueron procesados utilizando modelos de isothermas de adsorción descritos en el capítulo 1, los cuales han sido empleados por diferentes autores para el estudio de la adsorción de colorantes en disolución con diferentes adsorbentes [18, 53-55].

En la tabla 3.2 se observa que el modelo que mejor reproduce los resultados experimentales es el de Temkim, a las tres temperaturas evaluadas. En las figuras 3.10, 3.11 y 3.12 se muestra el ajuste a este modelo el cual se caracteriza por la distribución uniforme de energía hasta alcanzar la máxima energía de unión. Supone una reducción proporcional del calor de adsorción con el grado de recubrimiento. Este modelo plantea la hipótesis en la cual la disminución de la entalpía de adsorción al aumentar el grado de recubrimiento sobre el adsorbente.

Tabla 3.2. Coeficientes de correlación de los modelos evaluados

Isoterma	R ² a 30°C	R ² a 45°C	R ² a 60°C
Freundlich	0,9095	0,8894	0,9329
Langmuir	0,9656	0,7197	0,9691
Dubinin-Radushkevich	0,9694	0,9873	0,9517
Temkin	0,9974	0,9946	0,9971
Sips	0,9302	0,9724	0,9553

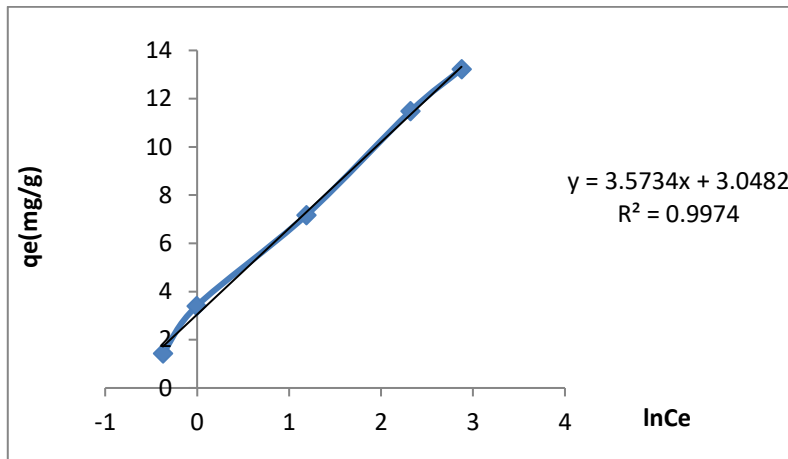


Figura 3.10 Linealizacion de la isoterma de Temkin a 30 °C

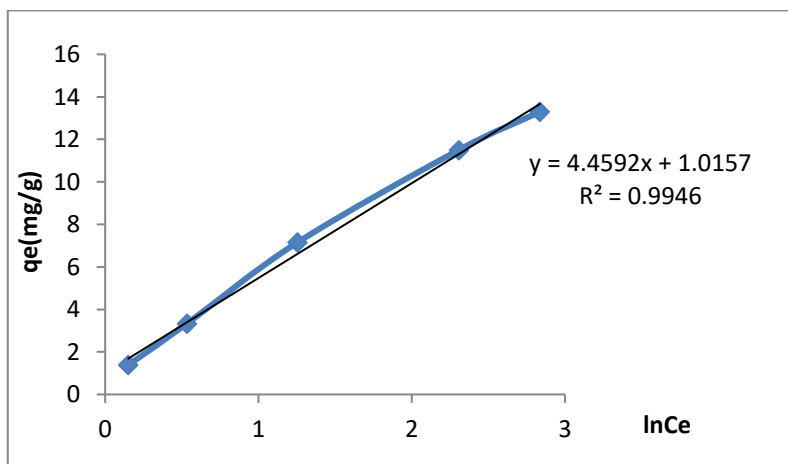


Figura 3.11 Linealizacion de la isoterma de Temkin a 45 °C

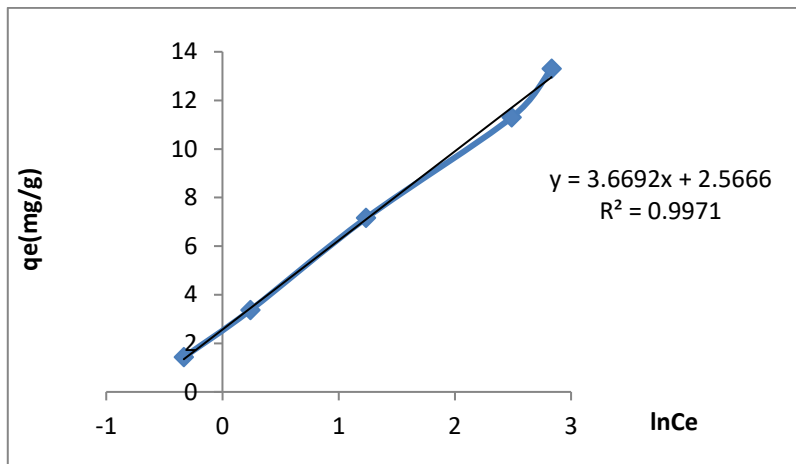


Figura 3.12 Linealización de la isoterma de Temkin a 60 °C

Teniendo en cuenta que no existen diferencias estadísticamente significativas para la adsorción a las tres temperaturas evaluadas, se observa que los valores de las constantes obtenidas son similares en este rango de temperatura evaluado (Tabla 3.3). En este modelo la constante de equilibrio A_t es la constante de equilibrio del modelo, representando la máxima adsorción por g de sólido y la constante b_t esta relacionada con el calor de adsorción.

Tabla 3.3 Constantes del modelo de Temkin

Constantes Isoterma de Temkin					
Temperatura 30°C		Temperatura 45°C		Temperatura 60°C	
At (L/g)	bt	At (L/g)	bt	At (L/g)	bt
2,3468	704,9798	1,2558	592,9006	2,0128	686,5716

Mediante la simulación de los modelos evaluados y su comparación con los datos experimentales se corrobora el mejor ajuste del modelo de Temkin con respecto al resto de los modelos (figuras 3.13, 3.14 y 3.15)

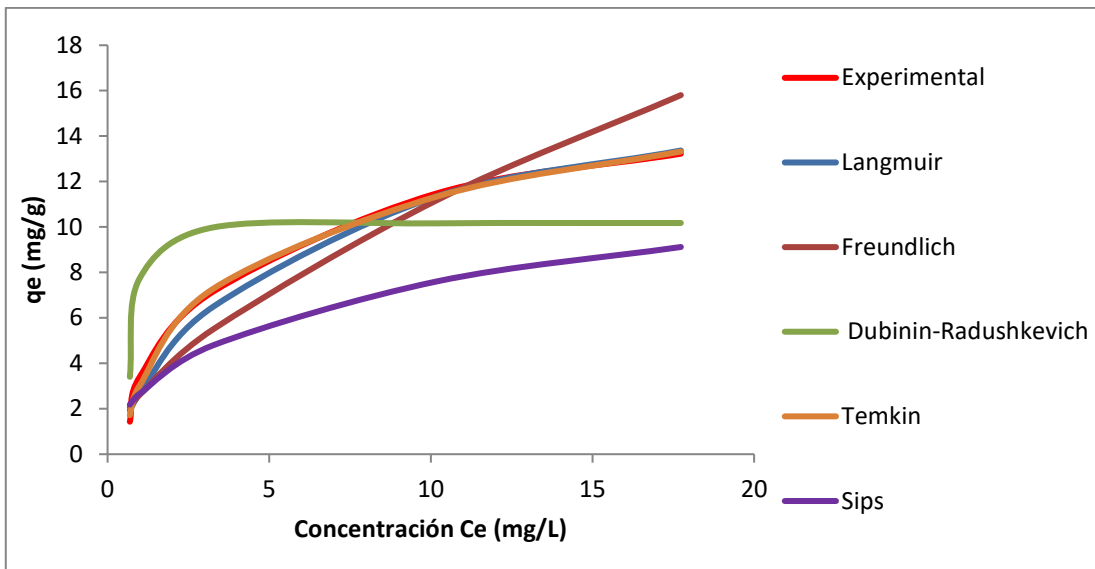


Figura 3.13 Simulación de los modelos a 30°C

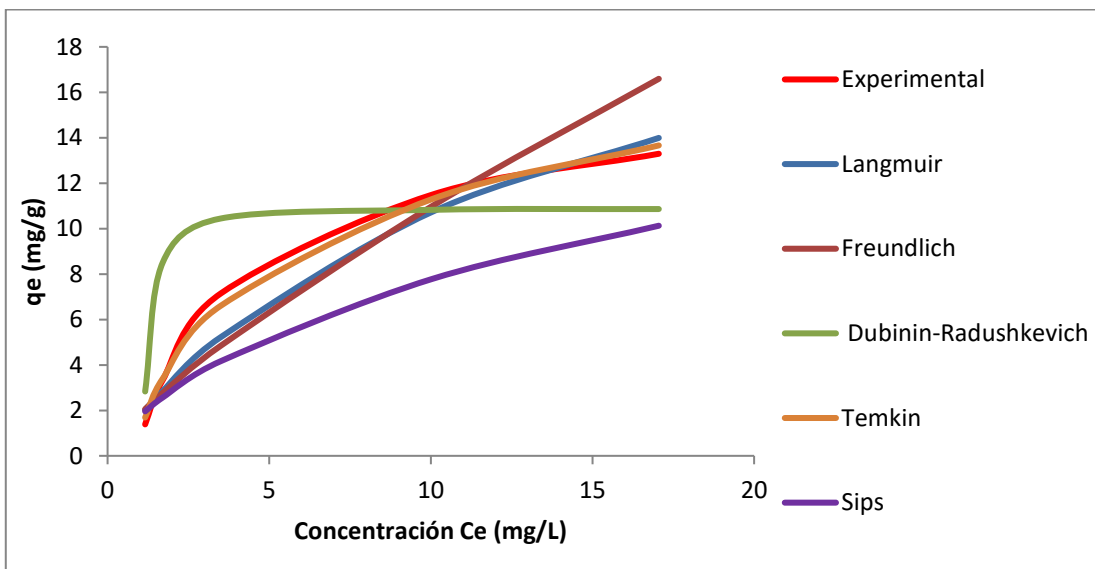


Figura 3.14 Simulación de los modelos a 45°C

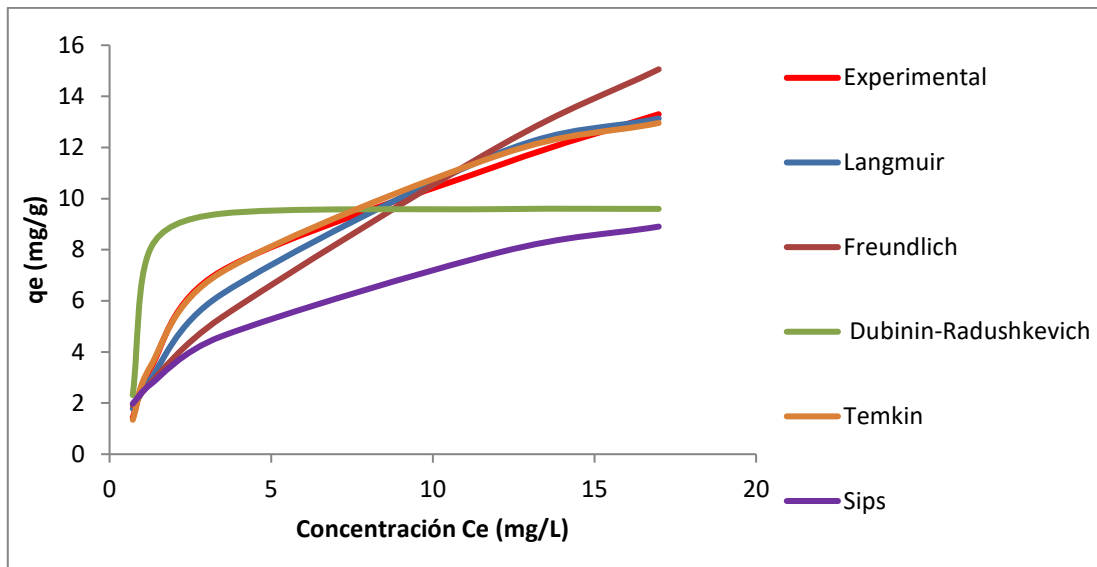


Figura 3.15 Simulación de los modelos a 60°C

3.2. Evaluación de la remoción en el humedal

3.2.1 Remoción de azul de metileno en el humedal

Se evaluaron dos soluciones de azul de metileno (5 y 10 mg/L), las que presentaron concentraciones inferiores al límite de detección del método (1 mg/L) después de su aplicación al humedal subsuperficial (figura 3.16). Las eficiencias de remoción obtenidas fueron superiores a 80% para la solución patrón de 5 mg/L y 92% para la de 10 mg/L. Estos resultados se corresponden con lo planteado por [56] [57] [58] acerca de que los humedales subsuperficiales presentan elevadas eficiencias de remoción de compuestos orgánicos, siendo su principal mecanismo de remoción la degradación microbiana y posterior asimilación por las plantas y la sorción en el sustrato.



Figura 3.16 Soluciones patrones afluentes y efluentes al humedal

3.2.2 Remoción de materia orgánica en el humedal

Como se muestra en la tabla 3.4, la eficiencia de remoción de materia orgánica obtenidas en el humedal experimental fue de elevada (92,2 %), demostrando la efectividad de estos sistemas de tratamiento para la remoción de compuestos orgánicos, como se explicó anteriormente. Se obtiene un valor de DQO en el efluente por debajo del límite de vertimiento para descargas al alcantarillado según NC 27 de 2012 (700 mg L⁻¹).

Tabla 3.4 Valores de DQO en el agua residual afluyente y efluente al humedal

	DQO (mg O ₂ /L)		% Remoción
	Afluyente	Efluente	
Replica 1	1292,77	94,08	-
Replica 2	1460,35	119,73	-
Promedio	1376,56	106,91	92.2
Desviación. Estándar	118,50	18,14	

CONCLUSIONES

- ✓ El proceso de adsorción mostró diferencias estadísticamente significativas en el rango de pH evaluados, obteniéndose la mejor adsorción a pH 7.
- ✓ El estudio cinético de la remoción de azul de metileno con bagazo de caña mostró elevada eficiencia de remoción (mayor de 60 %), desde el primer minuto de tiempo de contacto.
- ✓ Se obtuvo un mejor ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo segundo orden, obteniéndose una constante cinética de 0,058 g/mg min.
- ✓ El modelo de equilibrio que mejor reprodujo los datos experimentales, para las tres temperaturas evaluadas, fue el de Temkin, observándose que no existe influencia de la temperatura en este proceso para el rango evaluado.
- ✓ El humedal experimental logró la remoción del azul de metileno en las dos soluciones patrones evaluadas hasta valores inferiores a 1 mg/L, obteniéndose eficiencias de remoción superiores al 80 %.
- ✓ La eficiencia de remoción de materia orgánica obtenida en el humedal experimental con el agua residual de la Empresa de Confecciones Fenix fue superior al 90%, cumpliéndose con el límite de vertimiento.

RECOMENDACIONES

- ✓ Realizar el estudio en continuo del proceso de adsorción de azul de metileno con bagazo de caña.
- ✓ Evaluar la remoción de colorantes en aguas residuales de la industria textil con bagazo de caña.
- ✓ Realizar el estudio cinético de la remoción de azul de metileno en el humedal experimental.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Barrios-Ziolo, L.F., et al., *Technologies for the removal of dyes and pigments present in wastewater. A review*. Dyna, 2015. **82**(191): p. 118-126.
2. Salas, G., *Tratamiento por oxidación avanzada (reacción fenton) de aguas residuales de la industria textil*. Revista Peruana de Química e Ingeniería Química, 2010. **13**(1): p. 30-38.
3. GilPavas, E., et al., *Statistical optimization of industrial textile wastewater treatment by electrochemical methods*. Journal of applied electrochemistry, 2014. **44**(12): p. 1421-1430.
4. Abello-Passteni, V., et al., *Evaluación de eco-eficiencia de tecnologías de tratamiento de aguas residuales domésticas en Chile/Eco-efficiency assessment of domestic wastewater treatment technologies used in Chile*. Tecnología y ciencias del agua, 2020. **11**(2): p. 190-228.
5. I., A.M.-L. and R. I., *Removal of Nickel (II) ion from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse*. Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2012. **43**: p. 275-281.
6. Cortazar-Martinez, A., et al., *Biotechnología aplicada a la degradación de colorantes a la industria textil*. Universidad y Ciencia, 2012. **28**(0186-2979).
7. Crites, R.W., E.J. Middlebrooks, and S.C. Reed, *Natural wastewater treatment systems*. 2010: CRC press.
8. Hormaza, A. and E. Suarez García, *Estudio del proceso de biosorción de dos colorantes estructuralmente diferentes sobre residuos avícolas*. Revista de la Sociedad Química del Perú, 2009. **75**(3): p. 329-338.
9. Crespi, M., *Procesos productivos en la industria textil*. Seminario de Gestión Ambiental para la Industria Textil. CIT-INTI, 1995.
10. BASSO, M., *Treatment of waters contaminated by bicarbonates and carbonates activators winterizations at a site of an incredulous precursor removable*. 2004, Universidad de Buenos Aires.
11. Vilaseca Vallvé, M.M., et al., *Métodos de eliminación del color en efluentes de tintura textil*. Revista de Química e Industria Textil, 2015(212): p. 22-26.
12. Crespi, M., *Contaminación en la Industria Textil*. Curso de Ingeniería Ambiental, Escuela Superior de Ingenieros Industriales de San Sebastián, 1979.
13. Rosales Landeros, C., *Evaluación fisicoquímica y toxicológica de un sistema acoplado de electrooxidación–ozonación para la remoción de Thiodan® en agua*.
14. Hernández Flórez, J.S. and S. Mejia Roa, *Evaluación del sistema de electrocoagulación para disminuir la carga contaminante a escala de laboratorio*. 2019, Fundación Universidad de América.
15. Barreno Rojas, W.I., *Diseño de un humedal subsuperficial para la depuración de las aguas residuales de la industria Lava Jeans*. 2018, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas. Facultad de Química
16. Bertrán, T., *Estudio de la adsorción de iones Pb (II) en talquita. Trabajo de diploma en opción al grado científico de licenciado*. 2014, UCLV.
17. Darias, M., *Introducción a la Química coloidal*.

18. Montes Alba, E., *ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE ACIDO ROJO 114 Y BÁSICO AZUL 3 SOBRE TALLO DE GIRASOL*, in *Departamento de Ingeniería Ambiental*. 2014, Universidad Libre: Bogotá.
19. ROMINA, C., "Remoción de azul de metileno en agua empleando bagazo de agave de salmiana como biosorbente.". 2011, Universidad autónoma de San Luis Potosí.
20. Tavares, F.P., D.L. de Souza, and K.G. dos Santos, *Biossorção de Azul de Metileno empregando serragem do gênero Apuleia Leiocarpa*. Research, Society and Development, 2020. **9**(7): p. e796974768-e796974768.
21. COCA, Y., "Remoción de azul de metileno en medio acuoso utilizando residuos agrícolas de sorgo (RAS)". 2015, Universidad Marta Abreu de las Villas.
22. CAMACHO, D.P., *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*. 2010, Universidad autonoma de Nuevo León.
23. Fu, *Contaminantes atmosféricos* 2001.
24. Rodríguez, P., L. Giraldo, and J.C. Moreno, *Influencia del pH sobre la adsorción en carbón activado de Cd (II) y Ni (II) desde soluciones acuosas*. Revista Colombiana de Química, 2010. **39**(3): p. 401-412.
25. WANG, X. and C. JIANG, HOU, B., WANG, Y., HAO, C. & WU, J. 2018., *Carbon composite lignin-based adsorbents for the adsorption of dyes*. . Chemosphere., 2018. **206**.
26. Meza, C.L., et al., *Biosorción de plomo (II) en solución acuosa con biomasa de los cladodios de la tuna (Opuntia ficus indica)*. Revista Colombiana de Química, 2020. **49**(3): p. 36-46.
27. Rodrigues, F.I.L., et al., *Utilizando casca de coco quimicamente modificada para remoção de cobre (ii): estudo de cinética e mecanismo de adsorção*. Brazilian Journal of Animal and Environmental Research, 2019. **2**(1): p. 606-612.
28. I., A.V., *TECNOLOGÍA SOSTENIBLE PARA LA OBTENCIÓN DE UN BIOSORBENTE DE METALES PESADOS A PARTIR DEL BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR.*, in *DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA*. 2011, UNIVERSIDAD CENTRAL "MARTA ABREU" DE LAS VILLAS: Santa Clara.
29. R., M.F., R.V. J., and T.M. S., *Modelado matemático de isotermas de adsorción de humedad en alimentos usando redes neuronales artificiales*. Interciencia, 2001. **26**(5): p. 190-194.
30. Bonilla-Petriciolet, A., M.G. Lira-Padilla, and C.A. Soto-Becerra, *Aplicación del método de optimización de recocido simulado en la regresión de isotermas de adsorción*. Revista internacional de contaminación ambiental, 2005. **21**(4): p. 201-206.
31. RINCON, J.M.R., *Estudio del proceso de biosorción de colorantes sobre borra (cuncho) de café*. . 2010, Universidad de Colombia.
32. BALAGUERA, S.R., *Evaluación de la remoción de colorante Indigo utilizado en empresas dedicadas a la producción de telas tipo DENIM empleando pleoturus ostreatus como modelo biológico*. 2011.
33. Rivas, C.F., et al., *Isoterma de langmuir y freundlich como modelos para la adsorción de componentes de ácido nucleico sobre WO3*. SABER. Revista Multidisciplinaria del Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente, 2014. **26**(1): p. 43-49.
34. García-Serrano, A., et al., *Estima poblacional de los ungulados forestales del Parque Natural del Señorío de Bértiz*. Naturalia Cantabrigae, 2019. **7**(2): p. 15-30.

35. Yesica Yesenia, N.H., *Humedales artificiales en el tratamiento de aguas residuales*. 2020.
36. Bustamante Dávila, E. and W.T. Pérez Ruiz, *Evaluación de la eficiencia de humedales artificiales en el tratamiento de aguas residuales municipales utilizando las especies junco typha sp y vetiver chrysopogon zizanioides en el distrito de Saposoa*". 2019.
37. Hua, Y., et al., *Effects of plants and temperature on nitrogen removal and microbiology in pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands treating domestic wastewater*. Ecological Engineering, 2017. **108**: p. 70-77.
38. Beltrán-López, J.I., et al., *Chlamydomonas reinhardtii chloroplasts express an orally immunogenic protein targeting the p210 epitope implicated in atherosclerosis immunotherapies*. Plant cell reports, 2016. **35**(5): p. 1133-1141.
39. Stottmeister, U., et al., *Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment*. Biotechnology advances, 2003. **22**(1-2): p. 93-117.
40. Cadore, E.L., et al., *Effects of different exercise interventions on risk of falls, gait ability, and balance in physically frail older adults: a systematic review*. Rejuvenation research, 2013. **16**(2): p. 105-114.
41. Arteaga-Cortez, V.M., et al., *Estado del arte: una revisión actual a los mecanismos que realizan los humedales artificiales para la remoción de nitrógeno y fósforo*. Tecnología y ciencias del agua, 2019. **10**(5): p. 319-343.
42. Pérez, M., *Evaluación del Comportamiento de Humedales Subsuperficiales de Flujo Vertical en la Purificación de Aguas Residuales Domésticas*. 2013, Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas.
43. FONSECA, E.M.D., et al., *The Role of the Humic Substances in the Fractioning of Heavy Metals in Rodrigo de Freitas Lagoon, Rio de Janeiro - Brazil*. Anais da Academia Brasileira de Ciências, 2013: p. 1290-1298.
44. Lee, M.S., et al., *Evaluating the efficiency and temporal variation of pilot-scale constructed wetlands and steel slag phosphorus removing filters for treating dairy wastewater*. Water Research, 2010. **44**(14): p. 4077-4086.
45. Konnerup, D., T. Koottatep, and H. Brix, *Treatment of domestic wastewater in tropical, subsurface flow constructed wetlands planted with Canna and Heliconia*. Ecological Engineering, 2009. **35**(2): p. 248-257.
46. Harouiya, N., et al., *Phosphorus removal by apatite in horizontal flow constructed wetlands for small communities: pilot and full-scale evidence*. Water Science and Technology, 2011. **63**(8): p. 1629-1637.
47. Kadlec, R.H. and L.A. Zmarthie, *Wetland treatment of leachate from a closed landfill*. Ecological Engineering, 2010. **36**(7): p. 946-957.
48. Jimenez, R.S., S.M. Dal Bosco, and W.A. Carvalho, *Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita-influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares*. Química nova, 2004. **27**: p. 734-738.
49. Pico, G. and J. Raúl, *Estudio de la cinética de adsorción y desorción de colorantes aniónico y catiónico usando una arcilla con altos contenidos de hierro*. 2020, Universidad Nacional de Chimborazo.
50. Soto, J.E.H., *Procesador de datos experimentales de biosorción en medio acuoso*. 2019.

51. Alea Martínez, Y.R., *Estudio de diferentes materiales biosorbentes para la remoción de azul de metileno en medio acuoso*. 2018, Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas. Facultad de Química
52. González Roche, Y.M., et al., *Horizontal subsurface wetlands in decontamination of oil wastewater. Kinetics of COD removal*. 2016.
53. Figueroa, D., A. Moreno, and A. Hormaza, *Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz*. 2014.
54. Medina, E.C., A.M.G. Hinojos, and A.V. Rodríguez, *ESTUDIO DE LA REMOCIÓN DEL COLORANTE AZUL DE METILENO EMPLEANDO LA BIOMASA DE LA Morinda Citrocifolia L*. 2012.
55. Tristán, A.M., *BIOSORCIÓN DEL COLORANTE ROJO CONGO EN SISTEMAS EN LOTE UTILIZANDO BIOMASA DE Chlorella sp*. 2012.
56. García Serrano, J. and A. Corzo Hernández, *Depuración con humedales construidos. Guía práctica de diseño, construcción y explotación de sistemas de humedales de flujo subsuperficial*. 2008.
57. García, J.C.C., M.J.M. LÓPEZ, and M.O. Álvarez, *CONTAMINACIÓN Y Tratamiento DE AGUAS*. 2005.
58. Delgadillo, O., *Depuración de aguas residuales por medio de humedales artificiales*. 2010: Nelson Antequera.

ANEXOS

Anexo 1. Medidas generales de seguridad en el trabajo en el laboratorio

Hábitos personales:

- No comer, beber, fumar, ni aplicar cosméticos en los laboratorios.
- Mantener el puesto de trabajo siempre limpio y en orden.
- Revisar de forma periódica, en grupo, los hábitos de trabajo para detectar posibles actuaciones que pueden generar riesgos.
- Utilizar gafas de seguridad y evitar el uso de lentes de contacto.
- Utilizar si es necesario, equipos de protección individual.

Manipulación de productos:

- Antes de manipular un producto químico deben conocerse sus posibles riesgos y los procedimientos seguros para su manipulación.
- Si se manejan productos cancerígenos, mutágenos, tóxicos para la reproducción, radioisótopos y/o material biológico adoptar las precauciones que, en cada caso, deben tenerse en cuenta para su manipulación.

Etiquetado de envases:

- Comprobar que todos los productos adquiridos estén etiquetados correctamente.
- Mantener las etiquetas en buen estado.
- Etiquetar todo envase que contenga productos químicos o disoluciones generados en el laboratorio.
- No superponer etiquetas, ni escribir o rotular sobre la original.

Almacenamiento:

-Disponer de un almacén separado de laboratorio o, en su defecto, de un armario de seguridad y de neveras para inflamables en el propio laboratorio.

--Separar siempre los productos en función de sus incompatibilidades químicas. No almacenarlos. Por ejemplo, por orden alfabético.

-Guardar por separado los productos de características especiales.

Residuos y vertidos:

-Disponer de un programa de recogida selectiva según las características de los residuos generados.

-No acumular residuos en el laboratorio. Almacenarlos en un lugar específico y gestionarlos según las disposiciones legales vigentes.

-Tratar los derrames con los productos adecuados según sus características y recogerlo como residuos.

-Recoger el material de vidrio en contenedores especiales.

-Minimizar los residuos, optimizando la gestión de compras, los procedimientos de trabajo, valorando su recuperación y su neutralización.

Emergencias:

-Disponer de un plan de emergencia con toda la información necesaria (teléfonos, vías de evacuación, equipos de protección, etc.)

-Señalizar la ubicación de las instalaciones y aparatos o materiales existentes para la actuación en casos de emergencias.

-Disponer de protocolos escritos de actuación para situaciones específicas, como derrames, salpicaduras, conatos de incendio, etc.

-Adiestrar a los trabajadores sobre la actuación correcta en casos de emergencias y accidentes.

-Promover la práctica periódica de simulacros de accidentes y emergencias.

Anexo 2. Foto de los materiales a estudiar en el análisis de tamaño de partícula.



Anexo 3. Resumen de los resultados del análisis de pH en SnapStat

SnapStat: Comparación Varias Muestras

Muestra	Recuento	Media	Sigma
pH 2	2	0.915	0.00707107
pH 3	2	0.87	0.0141421
pH 4	2	0.865	0.00707107
pH 5	2	1.05	0.0424264
pH 6	2	0.905	0.0212132
pH 7	2	0.855	0.00707107
pH 8	2	1.025	0.00707107
	14	0.926429	0.0774206

Gráfico de Dispersión

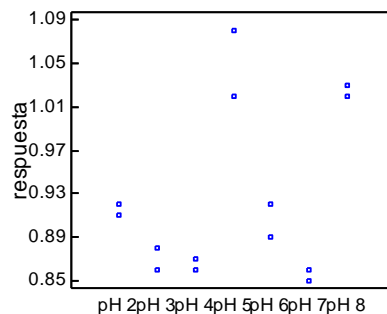


Gráfico Caja y Bigotes

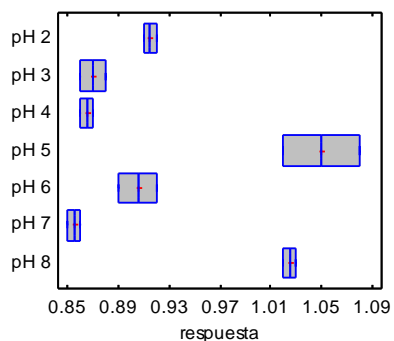


Tabla ANOVA

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Media Cuadrado	Razón-F
Entre	0.0752714	6	0.0125452	33.14
Dentro de	0.00265	7	0.000378571	
Total	0.0779214	13		

Valor-P = 0.0001

Verificación de Varianza

Levene's: 4.93539E28

Valor-P = 0.0000

Gráfico de Medias

Con intervalos LSD del 95.0%

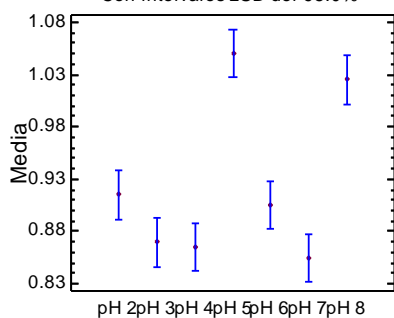
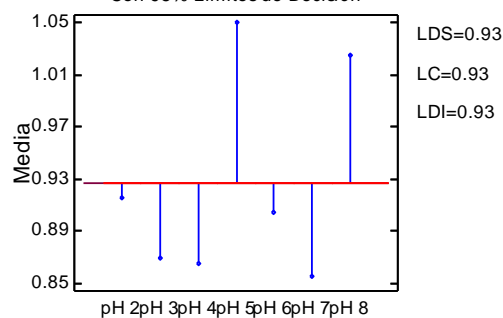


Gráfico ANOM

Con 95% Límites de Decisión



Anexo 4. Resumen del estudio de equilibrio termodinámico de la adsorción de azul de metileno con bagazo de caña

SnapStat: Comparación Varias Muestras

Muestra	Recuento	Media	Sigma
T 30	5	7,342	5,05748
T 45	5	7,33	5,10748
T 60	5	7,312	5,04779
	15	7,328	4,69483

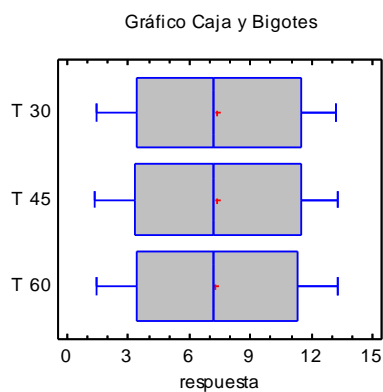
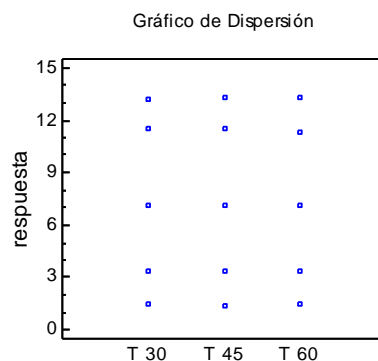


Tabla ANOVA

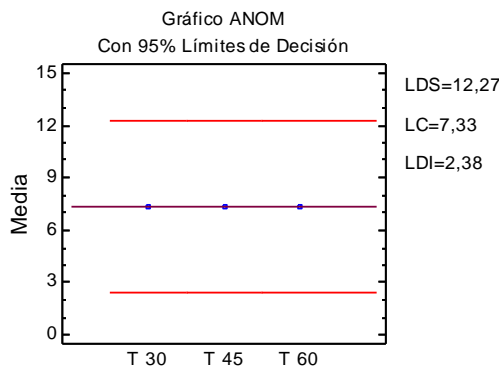
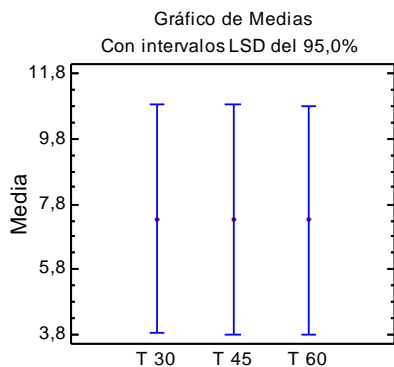
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Media Cuadrado	Razón-F
Entre	0,00228	2	0,00114	0,00
Dentro de	308,578	12	25,7149	
Total	308,581	14		

Valor-P = 1,0000

Verificación de Varianza

Levene's: 0,000703975

Valor-P = 0,9993



Anexo 5. Resumen estadístico del estudio de equilibrio termodinámico de la adsorción del azul de metileno con bagazo de caña

RESUMEN

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
Columna 1	5	26,01942	5,20388	12,5975181
Columna 2	5	25,9893	5,19786	12,576203
Columna 3	5	25,9871	5,19742	12,5730433

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,0001304	2	6,5E-05	5,1838E-06	0,999994816	3,885294
Dentro de los grupos	150,98706	12	12,5823			
Total	150,98719	14				