UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL

ESTUDIO DEL POTENCIAL USO DE CÁSCARAS DE BANANA COMO AGENTE ADSORBENTE

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

GLADYS ANALIA PINTO FUENTES

PROFESOR GUÍA:

MARÍA PAZ DOMÍNGUEZ

PROFESORES CORREFERENTES:

CATHERINE TESSINI

PAULA GUERRA

RESUMEN

El explosivo aumento en la población ha generado serios problemas que involucran a todo el planeta. En primer lugar, un aumento en la demanda de agua para uso agrícola, doméstico e industrial y por otro lado, un alza en la cantidad de agentes contaminantes producidos. Debido a esto, el estudio de los tratamientos de aguas contaminadas ha cobrado vital importancia a nivel mundial. Si bien existen una gran cantidad de métodos de remoción de contaminantes, la adsorción es el proceso más atractivo debido a su alta eficiencia, economía y amabilidad con el medio ambiente. Sin embargo, el costo de los adsorbentes actuales, como el carbón activado, ha obligado a buscar alternativas más económicas y abundantes como por ejemplo los residuos agrícolas.

Bajo ese contexto, el objetivo de este trabajo es evaluar el potencial de remoción de contaminantes orgánicos en solución acuosa mediante cáscara de banana.

Se obtuvieron las cinéticas de adsorción para ambos contaminantes. Para el azul de metileno, el tiempo de contacto necesario para que el sistema llegara al equilibrio fue de 20 [h], alcanzando un máximo de capacidad de adsorción de 3,11[mg/g], mientras que para el fenol, el tiempo fue de 21[h] logrando como capacidad máxima 0,86 [mg/g]. Las cinéticas fueron ajustadas a los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. En ambos casos el modelo de pseudo-segundo orden fue el más certero en modelar el comportamiento de las cinéticas con un coeficiente de correlación de 0,998 y 0,987 para el azul de metileno y fenol respectivamente.

Para evaluar la capacidad de adsorción de la cáscara de banana, se realizaron isotermas de adsorción para ambos contaminantes. En el caso de la remoción de azul de metileno con cáscara de banana, todas las isotermas obtenidas al variar tanto el tamaño de partícula como la concentración de adsorbente coinciden con el tipo S2 de la clasificación cualitativa de Giles. De igual forma, todas fueron mejor representadas por el modelo matemático de Langmuir. Para el caso de la isoterma obtenida para la adsorción con una dosis de 2,5 [g/L],

de adsorbente la capacidad máxima obtenida por el modelo de Langmuir fue de 20,2[mg/g] con un coeficiente de correlación de 0,946. Para 5 [g/L] de adsorbente la capacidad máxima fue de 24,60 [mg/g] con un R^2 de 0,930 mientras que para 10 [g/L] de cáscara de banana la capacidad de adsorción máxima predicha por el modelo fue de 21,90 [mg/g] con coeficiente de correlación de 0,959.

La isoterma obtenida de la adsorción de fenol concuerda con el tipo S2 de la clasificación de Giles y se ajusta de buena forma tanto al modelo de Langmuir como de Freundlich con un coeficiente de correlación de 0,973 y 0,970 respectivamente.

En el caso de la adsorción de azul de metileno, se obtiene que incrementar la dosis de adsorbente hasta los 5 [g/L] produce un aumento considerable en el porcentaje de remoción de contaminante desde 0,0% a 74,0%. Mientras que una dosis mayor a esta (mayor a 5 [g/L]), no afecta significativamente el porcentaje de remoción. Por otro lado, en relación al tamaño de partícula, se concluye que este si posee impacto en el porcentaje de remoción y capacidad de adsorción evidenciando una relación inversa entre ambas variables.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se sugiere a modo de proyección de esta investigación, evaluar la influencia del pH en la adsorción a partir de la determinación del punto isoeléctrico y el punto de carga cero de la cáscara de banana, evaluar el uso de cáscara de banana para la generación de carbón activado y finalmente determinar la posibilidad de llevar a cabo adsorción con cáscara de banana en un sistema continuo de modo que el uso de este residuo sea aplicable a la industria.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis mayores agradecimientos a las doctoras María Paz Domínguez, Catherine Tessini y Paula Guerra bajo cuya supervisión se realizó este trabajo. A María Paz por sus múltiples consejos y toda la contención y el cariño brindado.

A Jeamilette Mendoza, por ser siempre un apoyo y una gran amiga con quien contar, gracias por estar siempre preocupada y atenta del avance de esta memoria.

A los profesores Maximiliano Araya, Víctor Duarte y Abner Zapata por confiar en mí y por enseñarme a creer en mis capacidades. A Maximiliano por ser un gran amigo, consejero y siempre hacerme reír.

A mi familia por todo el amor y la comprensión. A mi madre por siempre creer en mí y por ser el apoyo fundamental de mi vida. A mi abuela Melania por hacer de mí una mujer fuerte. A mi padre por enseñarme que no solo se ama aquello que entendemos. A mis hermanas por estar siempre presente. A Tamara por el cariño, por aguantarme y por hacerme uno de los regalos más lindos de mi vida.

A mis sobrinos a quienes adoro y de quienes estoy muy orgullosa. A Luna por enseñarme a amar sin límites y por iluminar mi vida.

A mis amigos, que me hacen feliz día a día. Por mostrarme que lo importante siempre es el camino. A mi amiga Carolina que siempre estará presente en mi corazón, gracias por enseñarme tanto y permitirme vivir tantas cosas juntas. A Macarena, Cristina, Giannina, Yanara, Constanza, Catalina, Soledad, y Mariela por formar el mejor grupo de amigas que alguien podría tener y siempre estar presentes cuando nos necesitamos. A Pedro Pablo, Efren, Jesús y Leandro por el cariño, el apoyo y los consejos. A Claudio por hacerme reír cada minuto que compartimos y apoyarme en todas mis decisiones. Sin todos ustedes nada habría sido lo mismo.

Gracias a la vida por permitirme compartir con tanta gente maravillosa.

ÍNDICE

RESUMEN **1**

AGRADECIMIENTOS **3**

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN **11**

GENERALIDADES 11

CONTAMINANTES ORGÁNICOS 11

COLORANTES 12

Azul de metileno 13

COMPUESTOS FENÓLICOS 14

TRATAMIENTOS ACTUALES DE AGUAS RESIDUALES 15

CÁSCARA DE BANANA 17

MARCO TEÓRICO 19

ADSORCIÓN 19

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE GASES 20

Modelos matemáticos para isotermas de gases 23

Isoterma de Freundlich 23

Isoterma de Langmuir 24

ISOTERMAS EN FASE ACUOSA 24

ISOTERMAS DE GILES 25

CINÉTICAS DE ADSORCIÓN 28

ESTADO DEL ARTE 29

Cáscara de banana como agente adsorbente 29

Contaminantes inorgánicos 30

Contaminantes orgánicos 32

OBJETIVOS 34

OBJETIVO GENERAL 34

OBJETIVOS ESPECÍFICOS 34

CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA 35
PREPARACIÓN DEL MATERIAL ADSORBENTE 35
PREPARACIÓN DE SOLUCIONES MADRE 36
CINÉTICAS DE ADSORCIÓN 36
EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN 37
DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIONES FINALES 38
Espectrofotometría 39
Cromatografía líquida de alta eficiencia 39
CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN 40
ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO 40
Relación entre absorbancia y concentración 40
Cinética de adsorción 41
Isotermas de adsorción 45
Efecto de la dosis de adsorbente 55
Variación del tamaño de partícula 57
ADSORCIÓN DE FENOL 59
Cinética de adsorción 59
Isoterma de adsorción 63
CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES 68
CAPITULO 5: RECOMENDACIONES 70
BIBLIOGRAFIA 71
ANEXOS 86
ANEXO 1: FOTOGRAFÍAS METODOLOGÍA DE TRABAJO 86
ANEXO 2: TABLA S DE DATOS 94

FIGURAS

Figura 1: Molécula de azul de metileno. 14
Figura 2: Molécula de fenol. 15
Figura 3: Porcentajes de producción mundial de banana por clase (CIRAD, 2009). 18
Figura 4: Importación anual de banana a Chile (ODEPA, 2017). 19
Figura 5: Clasificación de isotermas propuestas por la IUPAC para un sistema gas-sólido (Donohue & Aranovich, 1998). 21
Figura 6: Clasificación cualitativa de isotermas propuesta por Giles para sistemas líquido-sólido (Giles, 1974). 26
Figura 7: Estructura molecular básica de la pectina. 30
Figura 8: Curva de calibración para el azul de metileno obtenida a longitud de onda de 665 [nm]. 41
Figura 9: Cinética de adsorción para una solución de azul de metileno a 20 [mg/L] de concentración y 5 [g/L] de adsorbente. 42
Figura 10: Ajuste de pseudo-primer orden para la cinética de adsorción de azul de metileno a 20 [mg/L] y dosis de 5[g/L] de cáscara de banana. 43
Figura 11: Ajuste de pseudo-segundo orden para la cinética de adsorción de azul de metileno a 20 [mg/L] y dosis de 5[g/L] de cáscara de banana. 44
Figura 12: Isoterma de adsorción de una solución de azul de metileno con una concentración de adsorbente de 2,5[g/L]. 46
Figura 13: Isoterma de adsorción de una solución de azul de metileno con una concentración de adsorbente de 2,5[g/L] junto a los modelos de Langmuir y Freundlich.. 47
Figura 14: Isoterma de adsorción de una solución de azul de metileno con una concentración de adsorbente de 5[g/L]. 49
Figura 15: Isoterma de adsorción de una solución de azul de metileno con una concentración de adsorbente de 5[g/L] junto a los modelos de Langmuir y Freundlich..... 50

Figura 16: Isoterma de adsorción de una solución de azul de metileno con una concentración de adsorbente de 10[g/L] 52
Figura 17 Isoterma de adsorción de una solución de azul de metileno con una concentración de adsorbente de 10[g/L junto a los modelos de Langmuir y Freundlich. 53
Figura 18: Isotermas de adsorción para soluciones de solución de azul de metileno con concentraciones de adsorbente de 2,5[g/L], 5 [g/L] y 10 [g/L]. 54
Figura 19: Efecto de la dosis adsorbente en la adsorción de azul de metileno mediante cáscara de banana. 55
Figura 20: Efecto del tamaño de partícula del material adsorbente en la adsorción de azul de metileno. 58
Figura 21: Cinética de adsorción para una solución de fenol a 20 [mg/L] de concentración y una dosis de adsorbente de 5[g/L] con sus respectivos intervalos de confianza-..... 60
Figura 22: Ajuste de pseudo primer orden para la cinética de adsorción de una solución de fenol de 20 [mg/L] de concentración y una dosis de 5[g/L] de adsorbente..... 61
Figura 23: Ajuste de pseudo segundo orden para la cinética de adsorción de una solución de fenol a 20 [mg/L] de concentración y una dosis de 5[g/L] de adsorbente..... 62
Figura 24: Isoterma de adsorción de una solución de fenol con una concentración de adsorbente de 5 [g/L] y con sus correspondientes desviaciones estándar. 64
Figura 25 Isoterma de adsorción de una solución de fenol con una concentración de adsorbente de 5[g/L] junto a los modelos de Langmuir y Freundlich. 65
Figura 26: Cáscara de banana fresca trozada..... 86
Figura 27: Estufa de aire forzado marca ZHICHENG modelo ZXRD/ZXFD. 87
Figura 28: Cáscara de banana seca. 88
Figura 29: Procesadora de alimentos marca Moulinex, modelo La Moulinex XXL. 88
Figura 30: Tamizadora analítica marca Ortoalresa modelo OASS203. 89
Figura 31: Shaker marca Dragon Laboratory Instruments Limited con muestras 90
Figura 32: Bomba de vacio marca Gemmy Industrial Corp..... 91

Figura 33: Espectrofotómetro UV-VIS marca Mecasys modelo OPTIMAZEN POP. 92
Figura 34: Cromatógrafo de líquidos de alta eficiencia marca Thermo Fisher Scientific, modelo UltiMate 3000. 93

TABLAS

Tabla 1: Experimentos realizados. 38
Tabla 2: Parámetros obtenidos para los ajustes linealizados de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, para una concentración de colorante de 20[mg/L] y una y 5[g/L] de cáscara de banana. 45
Tabla 3: Parámetros obtenidos para los modelos de Langmuir y Freundlich para una solución de azul de metileno con 2,5 [g/L] de adsorbente. 48
Tabla 4: Parámetros obtenidos para los modelos de Langmuir y Freundlich para una solución de azul de metileno con una dosis de adsorbente de 5 [g/L]. 51
Tabla 5: Parámetros obtenidos para los modelos de Langmuir y Freundlich para una solución de azul de metileno con una dosis de 10[g/L] de adsorbente. 53
Tabla 6: Parámetros obtenidos para el ajuste linealizad de pseudo-segundo orden, para una concentración de fenol de 20[mg/L]. 63
Tabla 7: Parámetros obtenidos para los modelos de Langmuir y Freundlich para una solución de fenol con 5[g/L] de dosis de adsorbente. 66
Tabla 8: Datos de la concentración de colorante en el equilibrio Ce [mg/L] y de la cantidad de colorante adsorbida por gramo de bioadsorbente Qe [mg/g] para una concentración de 2,5 [g/L] de cáscara de banana. 94
Tabla 9: Datos de la concentración de colorante en el equilibrio Ce [mg/L] y de la cantidad de colorante adsorbida por gramo de bioadsorbente Qe [mg/g] para una concentración de 5 [g/L] de cáscara de banana. 95
Tabla 10: Datos de la concentración de colorante en el equilibrio Ce [mg/L] y de la cantidad de colorante adsorbida por gramo de bioadsorbente Qe [mg/g] para una concentración de 10 [g/L] de cáscara de banana. 95
Tabla 11: Tabla 9: Datos de la concentración de colorante en el equilibrio Ce [mg/L] y de la cantidad de fenol adsorbida por gramo de bioadsorbente Qe [mg/g] para una concentración de 5 [g/L] de cáscara de banana 96

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

GENERALIDADES

La rápida industrialización y urbanización ha resultado en la generación de grandes cantidades de efluentes, muchos de los cuales poseen altos niveles de contaminantes que resultan ser peligrosos tanto para la flora y fauna acuática como para el ser humano.

Dentro de estos contaminantes, se encuentran aquellos de origen orgánico. Estos productos además de ser muy difíciles de tratar debido a que presentan gran variedad en la composición química, peso molecular y polaridad (Zümriye Aksu, 2005) resultan ser una preocupación debido a los múltiples efectos negativos que provocan. Entre lo más alarmante, se destaca el poder que tienen de generar mutaciones, provocar cáncer, teratogenicidad y que tienen una elevada bioacumulación en el medio ambiente (Abdeen & SG, 2013).

Para la remoción de contaminantes, tanto orgánicos como inorgánicos existen una gran cantidad de métodos convencionales, que pueden dividirse en tres categorías principales: métodos biológicos, químicos y tratamientos físicos (Achak et al., 2009) . De todo ellos, el método más utilizado es la adsorción ya que es uno de los menos costosos y que tiene mejores resultados en cuanto a efectividad de remoción, siendo además más flexible y simple en su diseño y operación (ZAksu & Yener, 2001).

En esta investigación se busca evaluar la posibilidad de utilizar la cáscara de banana del tipo *Musa Cavendishii* en la remoción de dos contaminantes orgánicos ampliamente utilizados, el fenol y el azul de metileno.

CONTAMINANTES ORGÁNICOS

La Agencia de Protección Ambiental (EPA por su nombre en inglés, Environmental Protection Agency) define contaminante como aquella sustancia que al ser introducida en el medio ambiente afecta los recursos del mismo (EPA, 1992). Los contaminantes orgánicos,

por lo tanto, son sustancias químicas dañinas para el medio ambiente que presenta altas concentraciones de compuestos de origen orgánico. Provienen principalmente de aguas residuales domésticas y aguas eliminadas por industrias incluidas las de procesamiento de alimentos, fabricación de papel, agricultura y acuicultura. Los contaminantes orgánicos incluyen pesticidas, fertilizantes, hidrocarburos, fenoles, plastificantes, detergentes, aceites, grasas, productos farmacéuticos, colorantes, proteínas e hidratos de carbono (Ali et al., 2004; Ali et al., 2012; Damia, 2005).

Los principales daños provocados por este tipo de contaminante son generados puesto que, a lo largo del proceso de descomposición de los contaminantes orgánicos presentes en un flujo de agua, el oxígeno disuelto es consumido causando un déficit de oxigeno que provoca serios problemas para la biota de la corriente. Por otro lado, las aguas residuales con contaminantes orgánicos pueden tener un alto grado de sólidos suspendidos o colorantes que reducen la luz disponible para los organismos fotosintéticos (Rashed, 2013).

Los contaminantes orgánicos más conocidos, son los denominados persistentes. Estos generan gran preocupación ya que entre sus características se encuentran su alta toxicidad y persistencia en organismos vivos (Burkhard & Lukazewycz, 2008; Harrad, 2001). Dentro de esta categoría, se encuentran los productos químicos como bifenilos policlorados, dibenzo-p-dioxinas policloradas y dibenzofuranos, además de algunos plaguicidas organoclorados (Clive, 2000).

COLORANTES

Los colorantes son polímeros ampliamente utilizados en el área textil, del papel, industrias de impresión, entre otras. Los efluentes provenientes de estas industrias constituyen una de las aguas residuales más difíciles de tratar ya que poseen una alta demanda química de oxígeno, solidos suspendidos y compuestos de carácter tóxico(Robinson, et al.,2001).

Por su naturaleza sintética, de estructuras moleculares aromáticas complejas , los colorantes suelen ser estables y por lo tanto más difíciles de biodegradar (Banat, et al., 1996; Robinson et al., 2001), debido a esto, tienen la propiedad de permanecer durante gran cantidad de tiempo en los flujos de agua, retardando la actividad fotosintética e inhibiendo el crecimiento de la biota acuática debido al bloqueo del paso de la luz solar. Además, este tipo de contaminante, puede ser tóxico para la vida acuática debido a la presencia de aromáticos, metales y cloruros presentes en ellos (Clarke & Anliker, 1980; Fu & Viraraghavan, 2001; Mishra & Tripathy, 1993; Zollinger, 1987).

Si bien existen variadas clasificaciones para los colorantes, la mas empleada es la que los divide dependiendo de su aplicación a la fibra en las siguientes categorias (Barrios-Ziolo, Gaviria-Restrepo, Agudelo, & Cardona-Gallo, 2015):

- **Colorantes directos:** Se usan para teñir algodón y otras fibras cuya base es la celulosa. Son solubles en agua.
- **Colorantes reactivos:** Son usados para la tinción de fibras de celulosa y algodón.Se caracterizan por su capacidad para formar enlaces de tipo covalente con los sustratos.
- **Colorantes dispersos:** Se usan para teñir acetato de celulosa u otras fibras de origen sintético. Son insolubles en agua.
- **Colorantes ácidos:** se utiliza para la tinción de fibras proteicas como la lana o la seda y fibras sintéticas . Son soluble sen agua.
- **Colorantes catiónicos:** Se usan para la tinción de fibras acrílicas, en la sintesis de nylon y poliester ademas de poseer aplicaciones en medicina. Son solubles en agua.

Azul de metileno

El azul de metileno o cloruro de metiltionina es un colorante orgánico del tipo catiónico no degradable, cuyo peso molecular es de 373,9 [g/mol] de fórmula química es $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ (Markovi et al., 2015).

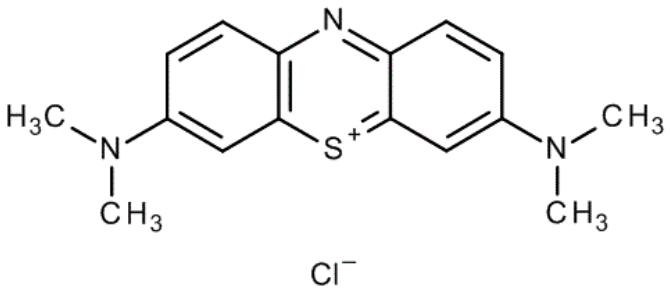


Figura 1: Molécula de azul de metileno.

Entre los efectos nocivos del azul de metileno al ser ingerido, se encuentran la dificultad para respirar, nauseas, vómitos, necrosis tisular, sudoración profusa, cianosis y confusión mental entre otras (Bhattacharya & Sharma, 2005; Liakou, et al.,1997; Sarasa et al., 1997; Walker & Weatherley, 1997). Debido a esto, en chile, de acuerdo al D.S. N° 148/2004 MINSAL los residuos resultantes de la producción, preparación y utilización de tintas, colorantes, pigmentos, pinturas, lacas y barnices son considerados como sustancias peligrosas (Ministerio del Medio Ambiente, 2004).

COMPUESTOS FENÓLICOS

Los compuestos fenólicos son aquellos compuestos orgánicos que poseen al menos un fenol en su estructura. Como contaminantes, las principales fuentes son las industrias de pinturas, resinas, pesticidas, petróleo y petroquímicos. (Dotto, et al., 2013).

La introducción de compuestos fenólicos al medio ambiente o la degradación de estas sustancias inducen directamente a la aparición de fenol y sus derivados en el medio (Ahmaruzzaman, 2008).

El fenol, es un compuesto que se encuentra en estado sólido a temperatura ambiente, posee un peso atómico de 94,1 [g/mol], su fórmula química es C_6H_6O . Es muy soluble en agua, aceites, disulfuro de carbono y numerosos solventes orgánicos.

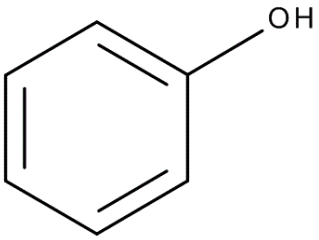


Figura 2: Molécula de fenol.

Debido a su alta toxicidad y bioacumulación en el medio ambiente, el fenol y sus derivados son considerados como un contaminante de alta peligrosidad y por ende de elevada prioridad de remoción por la Agencia de Protección Ambiental (Dotto et al., 2013; United States Environmental Protection Agency, 1985).

En general, los compuestos fenólicos en el agua potable emiten un olor desagradable y provocan alteraciones en el sabor del agua en concentraciones tan bajas como 5 [μg/L] llegando a ser mortales para la vida acuática, plantas, animales y humanos como producto de la acumulación en el medio, por lo que la Organización Mundial de la Salud (OMS) estableció como nivel máximo de fenol en el agua potable una concentración de 1 [g/L] (Navarro, et al.,2008). Es por esto que el fenol debe ser eliminado de manera eficaz de los efluentes antes de ser vertidos a cuerpos de agua naturales.

TRATAMIENTOS ACTUALES DE AGUAS RESIDUALES

La cantidad de métodos de remoción de contaminantes reportados en la literatura es muy extensa, pero la elección del mecanismo adecuado dependerá de las propiedades físicas, químicas, biológicas y eléctricas del contaminante a extraer y el solvente en el cual se encuentre

Entre los mecanismos más utilizados, se encuentran los siguientes:

- **Intercambio iónico:** Método de remoción en el cual iones no deseados que se encuentran disueltos son reemplazados por otros iones de carga similar. Se realiza mediante la utilización de solventes orgánicos específicos.

- **Filtración por membrana:** Corresponde a un método físico de remoción, que consiste en la limpieza, concentración y separación de contaminantes de forma continua. Es útil principalmente para concentraciones bajas y tiene la desventaja de tener posible obstrucción de la membrana, lo que necesariamente implica un reemplazo de la misma.

- **Ozonización:** Proceso que es capaz de degradar compuestos orgánicos como hidrocarburos clorados, fenoles, pesticidas mediante el uso de ozono como agente oxidante.

- **Adsorción:** La adsorción es un proceso mediante el cual se remueve una sustancia denominada adsorbato y se concentra sobre la superficie de un sólido poroso llamado adsorbente. Se considera un método de remoción que presenta facilidad de operación, abarcando contaminantes solubles e insolubles cuyos resultados alcanzan incluso el 99,9% de remoción (Imran Ali et al., 2012).

Se ha estudiado que la mayoría de estos métodos se ven limitados por los altos costos de operación y de capital inicial necesario para su implementación (Rashed, 2013) Sin ir más lejos, los procesos anteriormente mencionados alcanzan un costo de operación de entre 10 y 450 US$ por metro cubico de agua tratada, excepto por la adsorción cuyo costo es de 5-200 US$ por metro cubico de agua (Gupta, et al., 2012).

CÁSCARA DE BANANA

La banana, *Musa Cavendishii*, es una fruta de forma oblonga, de piel color amarillo y de alto valor nutricional que se cultiva en todas las regiones de clima tropical y tiene una importancia fundamental para la economía de muchos países en vías de desarrollo (Mota, et al., 2000) entre los que se encuentran Ecuador y Brasil.

En relación al valor bruto de producción, la banana es el cuarto cultivo alimentario de más relevancia a nivel mundial, después del arroz, maíz y trigo (Instituto de promoción de exportaciones e importaciones, 2016). Ya que es considerada como un súper alimento por su calidad, sabor y su gran número de propiedades nutritivas entre las que se destacan la presencia de un alto contenido en carbohidratos, fósforo, antioxidantes y potasio. Este último, al encontrarse en gran cantidad en la pulpa de la banana posibilita el equilibrio electrolítico del cuerpo además de mejorar la función muscular, la transmisión de impulsos nerviosos y el buen funcionamiento del corazón y los riñones (Romero, 2002).

Existen variadas clases de banana, entre las que se destaca el subgrupo *Cavendishii* por ser el de mayor producción mundial con un 47% (ver Figura 3) y por ser el tipo que es más importado a Chile.

En Chile, la banana es la primera fruta más consumida con un 70,4% de preferencia, seguida por la manzana y la naranja (Centro de microdatos, 2012). Su importación es casi total y el año 2016 alcanzó las 68.262,2 toneladas, más del doble de la importación realizada el año 2000 (ver Figura 4).

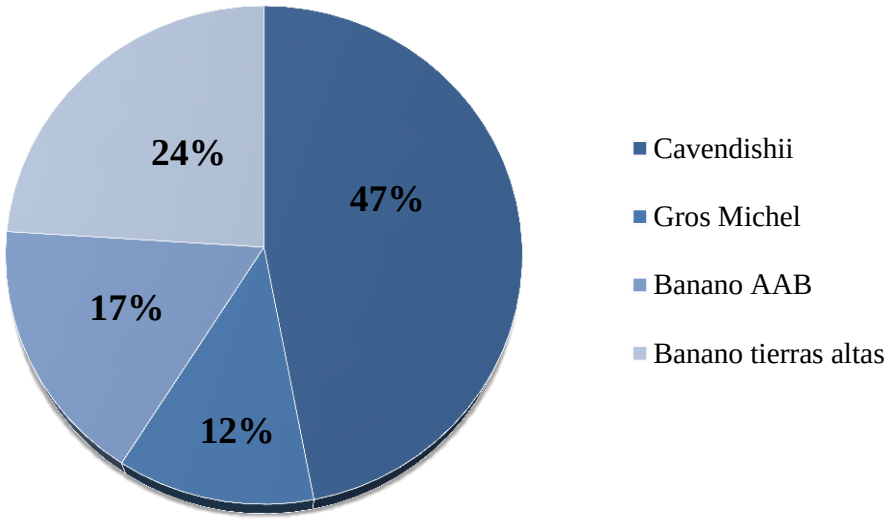


Figura 3: Porcentajes de producción mundial de banana por clase (CIRAD, 2009).

Se estima, que de la masa total de la fruta fresca (de entre 80 [g] y 100 [g]), cerca del cuarenta por ciento corresponde a cáscara (Anhwange, et al., 2008; Arunakumara, et al., 2013) es decir, a nivel nacional hay una generación de cáscara de banana de más de 27.000 toneladas anuales entre consumo domiciliario e industrial, principalmente concentrado en las productoras de alimentos para bebes y niños.

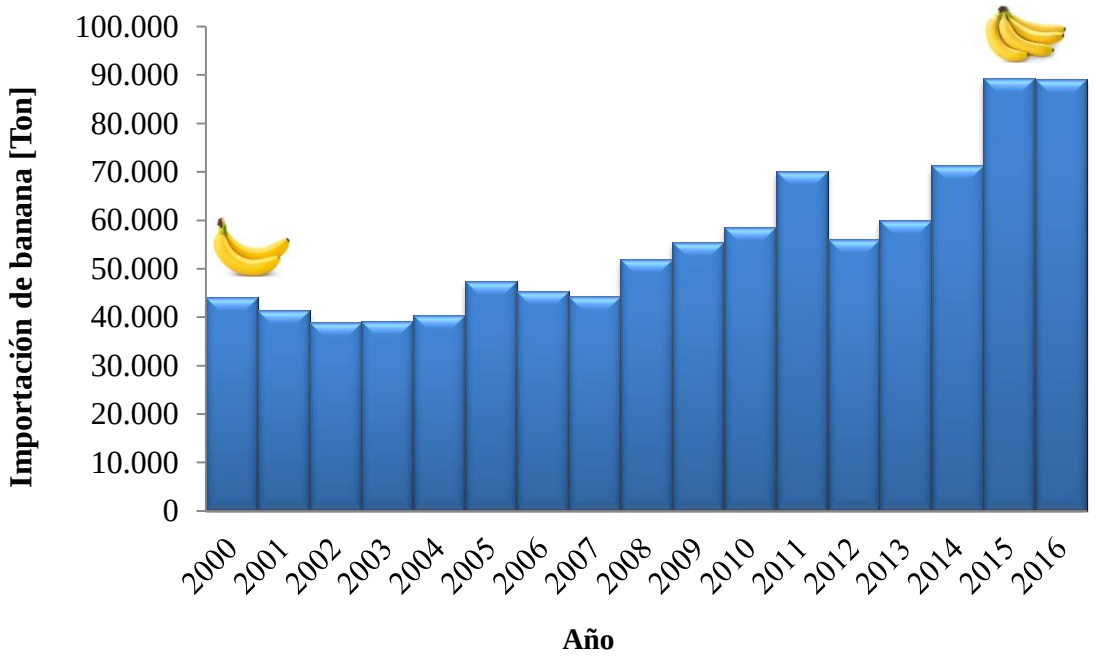


Figura 4: Importación anual de banana a Chile (ODEPA, 2017)**.**

MARCO TEÓRICO

ADSORCIÓN

La adsorción es un fenómeno superficial que consiste en la fijación de moléculas o especies desde una fase gaseosa o liquida sobre una superficie interfacial. Cuando una solución que contiene algún soluto, que puede ser orgánico o inorgánico, entra en contacto con un sólido de estructura superficial porosa, las fuerzas intermoleculares de atracción causan que algunas de las moléculas de soluto se depositen en la superficie sólida. El soluto retenido en el proceso de adsorción se denomina adsorbato, mientras que el sólido sobre el que se deposita se denomina adsorbente. (Rashed, 2013b).

La naturaleza de las interacciones o uniones que se produzcan entre adsorbato y adsorbente dependerán de las propiedades físico-químicas que tengan las especies involucradas tales como grupos químicos, pH, cargas, entre otros (Rashed, 2013b). Dependiendo del tipo de

interacción que se produzca entre adsorbato y adsorbente, la adsorción se puede clasificar en:

- **Adsorción Física:** Se habla de adsorción física o fisisorción, cuando las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles y las únicas fuerzas que actúan son del tipo de Van der Waals o fuerzas de dispersión como dipolo-dipolo, ion-dipolo, etc. Por lo que el calor de adsorción es bajo, del orden de los 20 [kJ/mol]. La fisisorción es en general un fenómeno de bajo grado de especificidad en el cual las moléculas no comparten ni transfieren electrones por lo que tanto las moléculas de adsorbato como de adsorbente mantienen sus propiedades físico-químicas (aunque puede ocurrir algún tipo de deformación de las densidades electrónicas (Rouquerol, et al., 2013).

- **Adsorción química:** La adsorción química o quimiosorción se caracteriza por ser altamente específica ya que se producen enlaces químicos entre adsorbato y adsorbente por lo que normalmente es un proceso irreversible. El calor de adsorción es del orden de una reacción química, del orden de los 200 [kJ/mol].

Si bien esta clasificación es universalmente aceptada, existen en la práctica muchos tipos de adsorción "intermedia" que no son posible clasificar en ninguna de las dos categorías.

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE GASES

Cuando se estudia la retención de un soluto en un sólido determinado, usualmente resulta útil comparar la concentración de soluto remanente en la solución $(\boldsymbol{C})$ con la concentración de soluto retenido en las partículas de sólido $(\boldsymbol{qe})$. El equilibrio de estos dos parámetros medidos a temperatura constante, se conoce como isoterma de adsorción, $\boldsymbol{qe} = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{Ce})$ (Noort, et al., 1997; Reinhard, 1997).

Las isotermas de adsorción proporcionan valiosa información cualitativa sobre el proceso de adsorción y de la prolongación de la superficie cubierta por el adsorbato. Mientras que cuantitativamente hablando, entregan la capacidad máxima de adsorción alcanzada por el sistema.

Si bien existen gran cantidad de clasificaciones, una de las más utilizadas, en el caso de los gases es la categorización propuesta por la IUPAC (Donohue & Aranovich, 1998). Esta plantea que cada clase de isoterma es representativa de un tipo de proceso o un tipo de sólido usado como adsorbente, Figura 5(IUPAC, 1997).

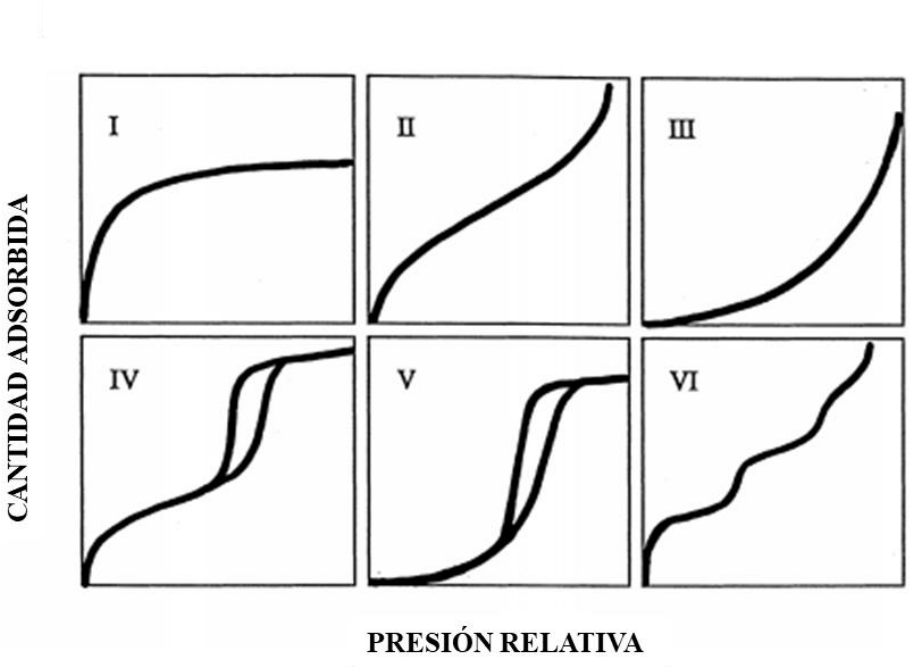


Figura 5: Clasificación de isotermas propuestas por la IUPAC para un sistema gas-sólido (Donohue & Aranovich, 1998).

Isoterma tipo I: La primera categoría de isoterma, posee una forma cóncava respecto al eje de las abscisas y tiende a un valor límite. El proceso de adsorción se lleva a cabo de manera

importante a bajas presiones relativas y al ser llenados los microporos la cantidad adsorbida se hace constante (valor límite). Este tipo de isoterma es característico de adsorción con sólidos microporosos como por ejemplo, carbón activado, zeolitas y algunos óxidos porosos.

Isoterma tipo II: Este tipo de isoterma a bajas presiones posee una forma cóncava respecto al eje de las presiones relativas, mientras que a altas presiones relativas su curvatura cambia. Esta clase de isoterma es característica de sólidos adsorbentes no porosos o macroporosos en los que la formación de una multicapa no está impedida.

Isoterma tipo III: Esta clase de isoterma presenta una forma convexa respecto al eje x. Son características de sistemas adsorbato-adsorbente que no poseen gran afinidad por lo que es necesario incrementar de manera considerable la presión relativa para que se produzca adsorción de manera apreciable.

Isoterma tipo IV: Esta isoterma en su etapa inicial se asemeja a la isoterma tipo II, sin embargo, a presiones medias inicia un nuevo proceso de adsorción. Se atribuye este tipo de adsorción a la formación de multicapas. Se caracteriza además, por la presencia de un ciclo de histéresis, es decir la isoterma de adsorción no coincide con la isoterma de desorción producto de la condensación capilar del adsorbato. Se encuentran isotermas tipo IV en variados solidos muy usados en catálisis y adsorción como las alúminas y las sílices.

Isoterma tipo V: Tipo de isoterma poco frecuente, que se relaciona con la isoterma tipo III, pues evidencia interacciones débiles entre adsorbato-adsorbente. Presenta ciclo de histéresis asociado al llenado y vaciado de poros, específicamente mesoporos.

Isoterma tipo VI: este tipo de isoterma representa la adsorción multicapa escalonada sobre una superficie uniforme no porosa o macroporosa, aunque también puede ser ocasionada

por sistemas en los que se produce algún cambio de densidad o empaquetamiento en la fase adsorbida a una presión constante de presión relativa (Union Pure Chemistry, 1985).

Modelos matemáticos para isotermas de gases

Existen variados modelos matemáticos para la representación de las isotermas de adsorción dependiendo de las condiciones en las que se produce la adsorción y las características de las sustancias que interaccionan. Sin embargo, los más utilizados son los modelos propuestos por Freundlich y Langmuir los cuales a pesar de ser creados para adsorción en fase gaseosa, son ampliamente usados para describir la adsorción en sistemas líquidos. Estos modelos se describen a continuación.

Isoterma de Freundlich

El modelo propuesto por Freundlich es un modelo empírico que supone la existencia de interacciones entre las moléculas de adsorbato y presume que la energía asociada a la adsorción varía de forma exponencial a medida que se produce el recubrimiento de la superficie (Thomas & Thomas, 1967). Lo que conduce a la siguiente relación:

$$V = K_F \cdot P^{\frac{1}{n}} \qquad (1)$$

Dónde:

- $V: volumen\ del\ gas\ adsorbido\ por\ el\ sólido\ poroso.$
- $K_F, n : constantes\ del\ modelo.$
- $P: presión\ del\ gas.$

Este tipo de isoterma presenta buen ajuste para adsorbentes que posean una superficie homogénea y fue el primer modelo que se aplicó de manera satisfactoria a sistemas solido-líquido. Sin embargo presenta el inconveniente de predecir adsorción infinita cuando la

presión aumenta además de no cumplir la ley de Henry a presión muy bajas (Fabbri, et al., 2006).

Isoterma de Langmuir

El modelo propuesto por Langmuir es uno de los más simples y fue obtenido a través de consideraciones cinéticas, termodinámicas y de mecánica estadística. Supone que la adsorción máxima se alcanza mediante la formación de una monocapa saturada de moléculas de adsorbato ubicadas en sitios bien definidos. Además establece que cada sitio activo puede adsorber solo una molécula y que estos sitios activos son totalmente equivalentes energéticamente hablando, es decir, superficie homogénea. Finalmente postula, contrario a lo planteado por Freundlich, que las moléculas de adsorbato no poseen interacción entre ellas (Fabbri et al., 2006; Wang & Chen, 2009).

$$Qe = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot P}{1 + K_L \cdot P} \qquad (2)$$

Dónde:

- $Qe: capacidad\ de\ adsorción\ en\ el\ equilibrio.$
- $Q_{max}: capacidad\ máxima\ de\ adsorción.$
- $K_L: constantes\ del\ modelo.$
- $P: presión\ del\ gas.$

ISOTERMAS EN FASE ACUOSA

La adsorción en fase líquida es influenciada por una gran cantidad de factores entre los que se destacan:

- **Características del adsorbato:** Las propiedades que tenga el adsorbato, como su estructura química e iónica son factores que influyen significativamente el proceso

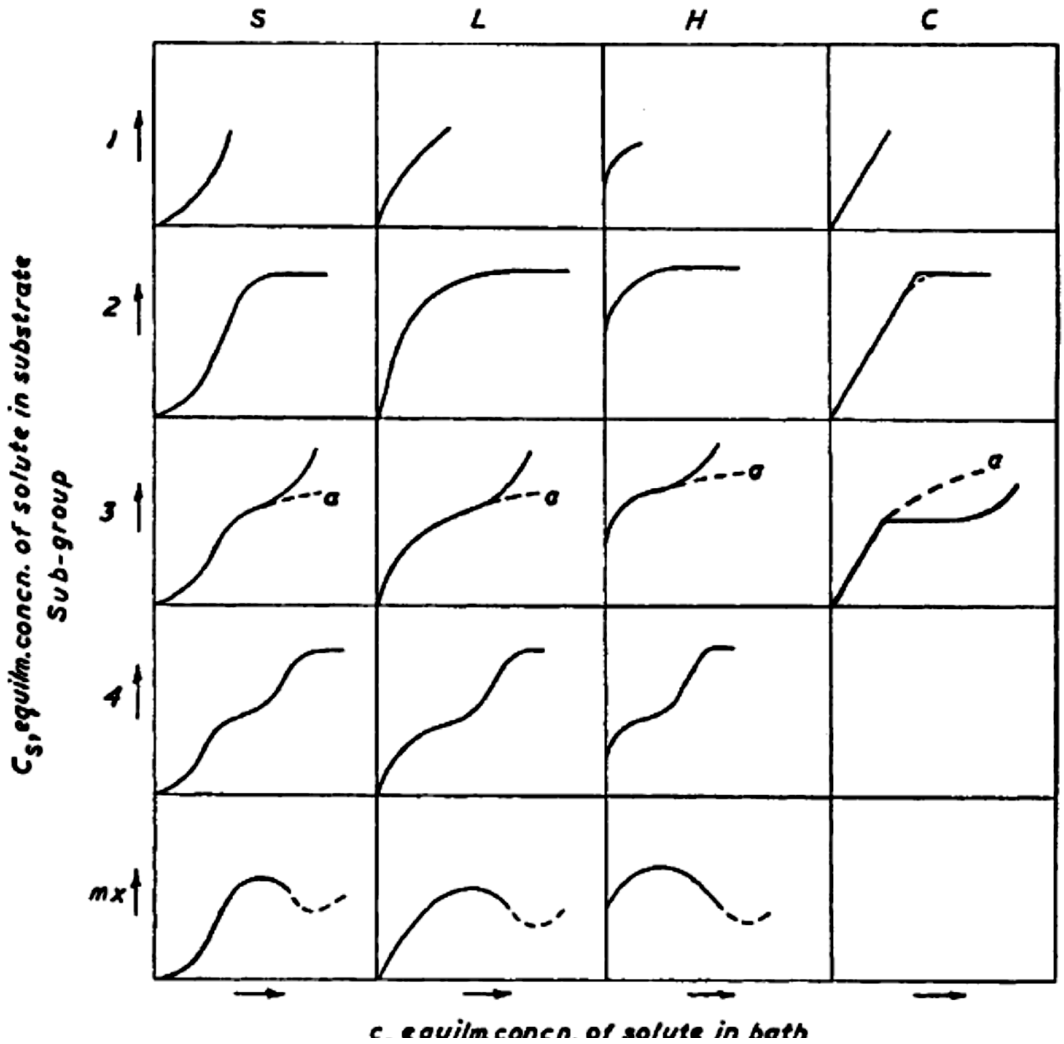
de adsorción. Por otro lado la presencia de grupos funcionales y sus características son relevantes en la formación de enlaces con el adsorbente dando lugar a una adsorción específica (Bean, et al., 1964) .

- **Características del adsorbente:** En el caso del adsorbente, tanto las propiedades químicas superficiales como estructurales son relevantes para la adsorción. Por un lado, las propiedades que el sólido posea superficialmente como los grupos funcionales presentes en su superficie, tendrá influencia en el tipo de enlace que se genere entre este y el adsorbato, mientras que las características estructurales como la porosidad, superficie específica, volumen de poro, entre otras, influirán en la cantidad de adsorbato adsorbido y en la cinética que posea la adsorción.

- **Características del solvente:** Las características químicas del disolvente tienen influencia en las interacciones entre adsorbente y adsorbato por lo que el grado de adsorción que se produzca entre un sistema varía dependiendo del disolvente en el que se encuentra disuelto. La tensión superficial del solvente, por ejemplo, posee gran influencia ya que determina la superficie eficaz para la adsorción.

ISOTERMAS DE GILES

La clasificación cualitativa propuesta por Giles (Figura 6) divide las isotermas según la naturaleza de la pendiente inicial de la curva en cuatro categortias denominadas por convenciencia en : S (“curva sigmoidea”), L (es decir “Langmmuir”), H (“alta afinidad”) y C (“partición constante”), que a su vez se subdividen según la forma final de la isoterma en 1, 2, 3, 4, mx (“máximo”).



:

Figura 6: Clasificación cualitativa de isotermas propuesta por Giles para sistemas líquido-sólido (Giles, 1974)

Isoterma tipo S: Tambien llamada isoterma de adsorción cooperativa, corresponde a una curva sigmoidea concava con respectoal ejes de las ordenadas. Se caracteriza por que a medida que aumenta la cantidad de soluto que es adsorbido por el sólido poroso, la facilidad con la que la adsorción se lleva a cabo aumenta. Este tipo de isoterma tiene dos causas.Por un lado, las fuerzas de atracción entre soluto-soluto en la superficie del sólido

pueden causar una adsorción cooperativa. (Giles, 1974). La segunda opción es que la adsorción del soluto puede ser inhibida por una reacción competitiva que ocurre dentro de la solución, como una reacción de complejación (Hinz, 2001). Como ejemplo se encuentra la adsorción de fenoles sobre alúminas produce este tipo de isoterma.

Isoterma tipo L: La isoterma tipo "Langmuir" se caracteriza por que el ratio entre la concentración del soluto remanente en la solución y el adsorbido por el sólido decrece cuando la concentración de soluto incrementa generando una curva concava respecto al eje de las abscisas. Este tipo de isoterma se presenta cuando hay una fuerte atracción entre moléculas de adsorbato (Giles, 1974). Un ejemplo de este tipo de isoterma es la que se forma al adsorber fenol sobre alúmina desde benceno.

Isoterma tipo H: Son una clases especial de las isotermas tipo L con pendiente inicial muy alta. Se dan cuando el soluto tiene tanta afinidad por el adsorbente que para bajas concentraciones de adsorbato, este se encuantra casi totalmente adsorbido, es decir poseen una afinidad que se acerca al infinito cuando la concentración se aproxima a cero, lo cual desde un punto de vista termodinámico no tiene sentido (Hinz, 2001). Un ejemplo de este tipo es la adsorción de ácidos grasos en níquel.

Isoterma tipo C: La isoterma de partición constante tiene una forma lineal hasta alcanzar la capacidad máxima de adsorción, punto en el cual, se produce un brusco cambio en la pendiente a un tramo aproximadamente horizontal. La forma de esta isoterma, da cuenta de que el adsorbato presenta mayor afinidad por el adsorbato que por el solvente en el cual se encuentra. Ademas indica que la afinidad se mantiene constante para un amplio rango de concentraciones de adsorbato (Hinz, 2001). Un ejemplo de este tipo de isoterma es la adsorción de benceno sobre acetato de celulosa desde tetracloruro de carbono.

La clasificación en subgrupos entrega información respecto al mecanismo mediante el cual se produce la adsorción. Las curvas catalogadas en el subgrupo 1 dan cuenta de un sistema

en la cual la monocapa formada en el sólido poroso no se ha completado probablemente debido a las condiciones experimentales en las que se lleva a cabo la adsorción, como concentración de adsorbente o adsorbato. Desde el subgrupo 2 en adelante se aprecia una planicie o meseta que da cuenta de la formación completa de la monocapa. Posterior a lo cual se produce la formación de la segunda capa depositada sobre la primera (Limousin, 2007).

CINÉTICAS DE ADSORCIÓN

Existen gran número de modelos para describir la cinética de los procesos de adsorción. Sin embargo por su simplicidad y buen ajuste, los más utilizados son los que se describen a continuación (Qiu et al., 2009).

Cinética de pseudo-primer orden

Este modelo es presentado por primera vez por Lagergren en 1898 para la descripción del proceso de adsorción en fase líquida. Considera que la fuerza impulsora corresponde a la diferencia entre la concentración del soluto adsorbido en el equilibrio, Q_e, y la concentración del soluto adsorbido para un tiempo cualquiera, Q_t, de acuerdo a lo cual, la velocidad de adsorción queda definida como (Yuh, 2004; Lagergren, 1898).

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \qquad (3)$$

Donde K_1 es la constante cinética del modelo, que normalmente se mide en $[min^{-1}]$. Integrando entre las condiciones límites $Q_T = 0$ cuando $T = 0$ y $Q_T = Q_t$ cuando $T = t$, se obtiene:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \frac{K_1}{2{,}303}t \qquad (4)$$

Una gráfica de $\log(Q_e - Q_t)$ en función del tiempo t, permite determinar el valor de la constante de velocidad de adsorción de pseudo-primer orden.

Cinética de pseudo-segundo orden

En 1995 Ho plantea por primera vez la cinética de pseudo-segundo orden para describir la adsorción de iones metálicos mediante turba (Qiu et al., 2009) Este modelo asume que la capacidad de adsorción es directamente proporcional a la cantidad de centros activos que tiene el material adsorbente y que además, la velocidad de adsorción se encuentra controlada por la quimiosorción. Matemáticamente se plantea como sigue (Ho & Fellow, 1998).

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \qquad (5)$$

Donde K_2 es la constante cinética del modelo, que usualmente se mide en $[g \cdot min^{-1} \cdot mg^{-1}]$. Si se Integra entre las condiciones límites $Q_T = 0$ cuando $T = 0$ y $Q_T = Q_t$ cuando $T = t$, se obtiene:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \qquad (6)$$

La gráfica de $\frac{t}{Q_t}$ en función del tiempo t permite obtener los valores de K_2 y Q_e .

ESTADO DEL ARTE

Cáscara de banana como agente adsorbente

Los compuestos orgánicos provenientes de la cáscara de la fruta están constituidos principalmente por celulosa (7,6% - 9,6%), sustancias pépticas (10% - 21%), lignina (6% - 12%), hemicelulosa (6,4% - 9,4%), pigmentos de clorofila y otros compuestos de bajo peso molecular (Arunakumara et al., 2013; Xiaomin, Yanru, Zhexian, Yinghui, & Fang, 2007). Las sustancias pépticas son un grupo complejo de polisacáridos localizados en la pared

primaria de las células vegetales. Son estas sustancias las que entregan la textura a frutas y vegetales (Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, 2000).En frutas y vegetales, representan cerca del 40% de la materia seca y debido a la presencia de grupos funcionales como el carboxilo en su estructura molecular, son de relevancia para el fenómeno de adsorción (Kaewsarn, et al., 2008) ya que son estos los responsables de las interacciones iónicas que se producen con solutos específicos (Nasreen, et al., 2008; Palma, et al., 2011).

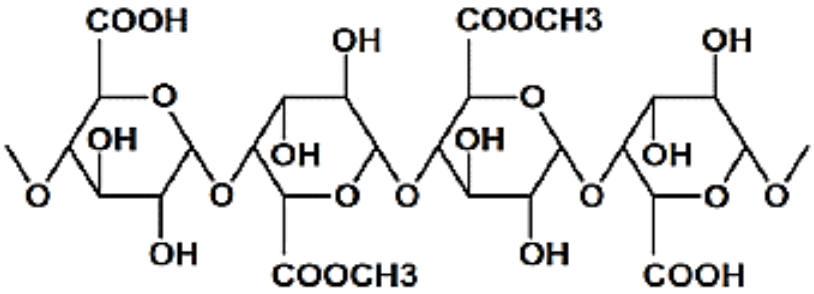


Figura 7: Estructura molecular básica de la pectina.

Con respecto al uso de cáscara de banana como material adsorbente se presentan a continuación algunas investigaciones:

Contaminantes inorgánicos

Annadural, et al., estudiaron la remoción de $Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$ y Pb^{2+} en fase líquida utilizando cáscara de banana, en el rango de concentraciones de contaminante de 5 [mg/L] hasta 25 [mg/L]. Se determinó que la capacidad de adsorción fue, en orden decreciente, de 7,97 $\left[\frac{mg}{g}\right]$ para el Pb^{2+}, 6,88 $\left[\frac{mg}{g}\right]$ para el Ni^{2+}, 5,80 $\left[\frac{mg}{g}\right]$ para el Zn^{2+}, 4,75 $\left[\frac{mg}{g}\right]$ para el Cu^{2+} y 2,55 $\left[\frac{mg}{g}\right]$ en el caso del Co^{2+}. Todas las isotermas se

ajustaron de mejor manera a la ecuación de Freundlich. En relacióna l impacto del pH, se concluyó que la adsorción se vió favorecida al aumentar el pH, alcanzando una meseta a pH mayores a 7 (Annadural, et al., 2002).

Anwar et al., investigaron respecto a la adsorción de Pb (II) y Cd(II) con cáscara de banana. Se evaluó el efecto de la dosis de adsorbente, tiempo de contacto y velocidad de agitación. Las capacidades máximas de adsorción fueron de 5,71 $\left[\frac{mg}{g}\right]$ en el caso del cadmio y 2,88 $\left[\frac{mg}{g}\right]$ para el plomo. Las isotermas obtenidas para ambos contaminates, se ajustaron de mejor forma al modelo de Langmuir. En relación a la dosis de adsorbente, los resultados obtenidos indicaron que a mayor dosis de cáscara los porcentajes de remoción de contaminantes fueron mayores, mientras que en cuanto al tiempo de contacto, los porcentajes de remoción fueron mayores a medida que se aumentaba el tiempo de contacto y la velocidad de agitación. El tiempo de contacto y la velocidad de agitación óptimos para ambos metales fue de 20 [min] y 100 [rpm] respectivamente. Los experimentos también revelaron que el equilibrio se establece en menor tiempo para mayores dosis de adsorbente (Anwar et al., 2010).

Memon et al., analizaron los parámetros pH, tiempo de contacto, concentración inicial de iones metálicos y temperatura en la remoción de Cr (VI) utilizando cáscara de banana como adsorbente. Se encontró que la unión de los iones metálicos tiene estrecha dependencia con el pH y que la adsorción óptima tiene lugar a pH 2. Se usaron los ajustes de Langmuir y Dubinin-Radushkevich (D-R) para describir el comportamiento de las isotermas de adsorción obteniendose resultados levemente superiores para Dubinin-Radushkevich (Memon et al., 2009).

Contaminantes orgánicos

La investigación realizada por Bhusari, et al., consistió en estudiar el uso de cáscara de banana pretratada con ácido clorhidrico en la adsorción de colorantes de efluentes de la industria textil. Se concluyo que la modificación de la cáscara mejoró significativamente los porcentajes de remoción de colorantes en relación al uso de la cáscara en bruto. Las isotermas de adsorción fueron mejor explicadas a traves del uso del modelo de Langmuir, mientras que la capacidad máxima entregada por este mismo modelo para el adsorbente con pretratamiento fue de 0,1808 [mg/g] (Bhusari, et al., 2014).

Fong, en el paper "Treatment and decolorization of biologically treated Palm Oil Mill Effluent using banana peel as novel biosorbent" evalua el potencial de la cáscara de banana como adsorbente a usar en el tratamiento de efluentes provenientes de la industria de aceite de palma (efluente rico en contenido orgánicos). Se estudió la influencia del pH, la dosis de adsorbente y el tiempo de contacto, posterior a lo cual se obtuvo que las condiciones óptimas de remoción se encuentran a pH 2, tiempo de contacto de 30 [h] y dosis de adsorbente de 300 [g/L]. En relación al ajuste de las isotermas, estas fueron bien descritas por el modelo de Redliche Peterson (Fong, 2014).

Palma et al., En este trabajo, se analizó la posibilidad de usar cáscara de banana como adsorbente en el tratamiento de efluentes de color, para lo cual, se experimentó respecto al comportamiento acido base de la superficie de la cáscara de banana. Se determinó que la capacidad de adsorción del colorante Acid Black 1 fue de 250 [mg/g], mientras que la cinética de adsorción de este colorante es representada de forma adecuada a traves del modelo de pseudo-segundo orden (Palma et al., 2011).

Moubarak et al. En esta investigación, se estudió la adsorción de azul de metileno con polvo de cáscara de banana. Se investigó la influencia del tamaño de partícula, la tempertaura de la solución, dosis de adsorbente y concentración de adsorbato.Se determinó que la adsorción de colorante no se vió influenciada por la temperatura y que el efecto del

tamaño de partícula, la masa del adsorbente y la concentración de adsorbato tuvieron una influencia positiva en la capacidad y porcentaje de remoción del azul de metileno (Moubarak et al., 2014).

Achak et al., en su trabajo titulado "Lowcost biosorbent "banana peel" for the removal of phenolic compounds from olive millwastewater: Kinetic and equilibrium studies" se determina la posiblidad de utilizar cáscara de banana como biosorbente para la remoción de compuestos fenólicos provenientes de la industria del aceite de oliva. Para tal fin, se evaluó el efecto de la dosificación de adsorbente, el pH y el tiempo de contacto. Los resultados mostraron que el aumento en la dosis de cáscara de banana desde 1% a 5% de concentración, aumentó significativamente las tasas de adsorción de compuestos fenólicos de 60% a 88%. Por su parte, el aumento en el pH a partir de pH neutro dio como resultado el aumento en la capacidad de adsorción de compuestos fenólicos (Achak et al., 2009).

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar el potencial de remoción de contaminantes orgánicos en solución acuosa mediante cáscara de banana.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Determinar las curvas de adsorción de la cáscara de banana, para compuestos orgánicos de distinta polaridad, específicamente azul de metileno y fenol en solución acuosa.

2. Identificar las condiciones óptimas de concentración de adsorbato y adsorbente, para la remoción de compuestos orgánicos, específicamente azul de metileno y fenol, mediante cáscara de banana.

CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA

PREPARACIÓN DEL MATERIAL ADSORBENTE

Se utilizó cáscara de banana tipo *Musa Cavendishii* en etapa 6 de maduración (totalmente amarilla en su superficie) de la clasificación de índice de color (Fahrasmane, 2009; Palma et al., 2011). Para la elaboración de material adsorbente, se realizó el siguiente procedimiento:

1. Las cáscaras de banana fueron lavadas con abundante agua de grifo y se aclararon con agua destilada tipo II (Achak et al., 2009).

2. Utilizando cuchillo metálico se cortaron las cáscaras en trozos de aproximadamente 2 [cm] por 2[cm]. El cuchillo fue previamente lavado con agua destilada tipo II (anexos, Figura 26).

3. Las cáscaras fueron secadas durante 24 [h] a 80[°C] en estufa de aire forzado marca ZHICHENG modelo ZXRD/ZXFD (Liu et al., 2012) (anexos, Figura 27).

4. Transcurridas las 24 horas (anexos, Figura 28), se molieron los trozos de cáscara con procesadora de alimentos marca Moulinex, modelo La Moulinette XXL (anexos, Figura 29) (Boumediene et al., 2015).

5. Se tamizó el polvo de cáscara de banana con mallas números 8, 16, 25, 45 y 100 U.S.STD durante 10 [min] en una tamizadora analítica marca Ortoalresa modelo OASS203 (anexos, Figura 30) para seleccionar los rangos de tamaños de partícula 2,38 [mm]-1,19[mm], 1,19[mm]-0,707[mm], 0,707[mm]-0,354[mm] y 0,354[mm]-0,149[mm]. El tamaño de partícula entre 2,38 [mm]-1,19[mm] fue seleccionado según lo experimentado por Boumediene et al (Boumediene et al., 2015). Mientras

que los demás rangos fueron escogidos según las mallas disponibles y bajo lo planteado por Liu et al., en su trabajo "Bioresource Technology Optimal conditions for preparation of banana peels , sugarcane bagasse and watermelon rind in removing copper from water" en el cual se concluye que a tamaños de partícula menores, los resultados se hacen más beneficiosos en cuanto a eficiencia de remoción (Liu et al., 2012).

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES MADRE

Todos los productos químicos usados en la presente memoria son de grado analítico marca Merck. Se prepararon soluciones madre de azul de metileno y fenol con concentración de 200 [mg/L], para lo cual se agregaron 100 [mg] de azul de metileno o fenol en un matraz de 500 [mL]. Finalmente se aforó con agua destilada tipo II. Las soluciones se mantuvieron en un lugar seco a temperatura ambiente. La solución madre de fenol se trabajó bajo campana y fue almacenada en matraz aforado cubierto con papel metálico.

CINÉTICAS DE ADSORCIÓN

Los experimentos para la determinación de las cinéticas de adsorción, que consistieron en medir la reducción en la concentración de los contaminantes en el tiempo al ser adsorbido por cáscara de banana, se realizaron a temperatura ambiente mediante la modificación del procedimiento utilizado por Waranusantigul et al., 2003. La modificación consistió en utilizar multiples matraces con soluciones en iguales condiciones de concentración de adsorbato, adsorbente, temperatura y agitación que fueron filtrados a tiempos distintos (Waranusantigul et al., 2003).

Se prepararon soluciones de 100 [ml] con una concentración inicial de adsorbato de 20 [mg/L] y concentración de adsorbente de 5 [g/L]. Las disoluciones se agitaron en shaker marca Dragon Laboratory Instruments Limited, modelo Orbital Shaker SK-O330-Pro (anexos, Figura 31) a 150 [rpm] (Kaewsarn et al., 2008). La toma de muestra se realizó a intervalos regulares de tiempo. Las soluciones fueron filtradas utilizando una bomba de

vacío marca Gemmy Industrial Corp modelo SU-660 y papel filtro de nitrocelulosa de 0,45 [µm] marca Sartorius Stedim Biotech (anexos, Figura 32).

EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN

Para los experimentos de adsorción, se utilizó el procedimiento descrito en ASTM D-3869, 2014 con ciertas modificaciones en las dosis de adsorbente empleadas. Para evaluar la capacidad de adsorción de la cáscara de banana se estudiaron isotermas de adsorción variando los parámetros tamaño de partícula, concentración de adsorbente y tipo de contaminante a remover.

En primer lugar, para el caso del azul de metileno, se obtuvieron tres isotermas de adsorción variando la concentración de contaminante desde 10 [mg/L] a 50 [mg/L] para tres concentraciones de adsorbente.

Para el estudio de la influencia de la dosis de adsorbente en la remoción y capacidad de adsorción, se mantuvo una concentración de colorante fija en 40 [mg/L] mientras se varió la dosis de adsorbente desde 1 [g/L] hasta 15 [g/L]. Finalmente para evaluar el efecto del tamaño de partícula del material adsorbente, se mantuvo la concentración de adsorbato en 40 [mg/L] y la concentración de adsorbente en 5[g/L] para cuatro rangos de tamaño de partícula diferentes, 2,38 [mm]-1,19[mm], 1,19[mm]-0,707[mm], 0,707[mm]-0,354[mm] y 0,354[mm]-0,149[mm].

En el caso del fenol, se realizó una isoterma de adsorción con concentración de adsorbente de 5 [g/L], concentración de fenol de 20 [mg/L] y tamaño de partícula en el tramo 0,354 [mm]- 0,149 [mm], por ser el tamaño de partícula que arrojó mejores resultados en el caso del azul de metileno.

Se trabajó con disoluciones de 100 [ml] en matraces forrados con papel Kraft para proteger las muestras de la luz. Los experimentos fueron agitados durante 24[h] a 150 [rpm] en shaker marca DRAGONLAB y temperatura ambiente de 25 [°C]. Transcurrido el tiempo de agitación, las muestras fueron filtradas usando una bomba de vacío y papel filtro de nitrocelulosa de 0,45 [µm].

Una tabla resumen de los experimentos realizados se encuentra a continuación:

Experimento	**Azul de metileno**	**Fenol**
Cinética	Adsorbente: 5 [g/L] Contaminante: 20 [mg/l]	Adsorbente: 5 [g/L] Contaminante: 20 [mg/l]
Isoterma	Adsorbente: 2,5 [g/L]	Adsorbente: 5 [g/L]
	Adsorbente: 5 [g/L]	
	Adsorbente: 10 [g/L]	
Efecto de la masa de adsorbente	colorante: 40 [mg/L] Tamaño de partícula :2,38[mm]—1,19[mm] Adsorbente: 1[mg/L] hasta 15 [mg/L]	-
Efecto del tamaño de partícula	Adsorbente: 5 [g/L] Colorante: 40 [mg/L] Tamaños de partícula: 2,38 [mm]-1,19[mm], 1,19[mm]-0,707[mm], 0,707[mm]-0,354[mm] y 0,354[mm]-0,149[mm]	-

Tabla 1: Experimentos realizados.

DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIONES FINALES

Se utilizaron técnicas analíticas distintas para los dos contaminantes estudiados. En el caso del azul de metileno se determinó la concentración de equilibrio mediante

espectrofotometría, mientras que para la determinación de fenol se empleó como método de separación y detección, cromatografía liquida de alta eficiencia (HPLC).

Espectrofotometría

La espectrofotometría se basa en la medida de la cantidad de luz que pasa a través de una sustancia, mediante su absorbancia. Para la determinación de las concentraciones finales de azul de metileno, se empleó un espectrofotómetro UV-VIS marca Mecasys modelo OPTIZEN POP (anexos, Figura 33). Las medidas se realizaron en cubetas de poliestireno de paso óptico 10 [mm].

En primer lugar, se realizó una curva de calibración, la cual consiste en determinar la relación existente entre la absorbancia y la concentración. Se debe tener en cuenta, que la absorbancia debe ser siempre menor a 1 para poder aplicar la linealidad propuesta por la ley de Lambert-beer. Se efectuó una lectura de barrido para determinar la longitud de onda específica del azul de metileno. Se realizó el barrido entre los 600 [nm] y los 700 [nm], ya que según se reporta en bibliografía, el peak debiese encontrarse cerca de los 665 [nm] (Peláez-Cid et al., 2016) Se usó como blanco agua destilada. Posteriormente, con la longitud de onda óptima obtenida en el barrido, se midió la absorbancia de las diluciones propuestas de concentración conocida.

Cromatografía líquida de alta eficiencia

La cromatografía líquida de alta eficacia o High Performance Liquid Chromatography (HPLC) es utilizada para separar compuestos de una mezcla basándose en las interacciones del analito (o especie) con la fase estacionaria utilizada.

Los análisis de HPLC se llevaron a cabo con un cromatógrafo de líquidos marca Thermo Fisher Scientific modelo UltiMate 3000 (anexos, Figura 34). El procesamiento de datos se realizó con el software para sistema de datos de cromatografía Dionex Chromeleon. La fase móvil utilizada fue constituida con acetonitrilo (A) y agua (B) mientras que la fase

estacionaria usada fue una columna Kinetex de 150 [mm] x 4,6 [mm] (longitud x diámetro interno), tamaño de partícula de 5[µm], fase C18 y tamaño de poro 100 [Å], termostatizada a 25 [°C].

El gradiente de fase móvil comenzó con un 15% de A durante los 15 primeros minutos, aumentando a 22,5% de A por 1 minuto. Al minuto 16 se aumentó a 50% de A, manteniendo esta situación por 0,1 minuto, incrementando luego a 80% de A hasta el minuto 20, para finalmente disminuir a 15% de A por 2,5 minuto. El flujo fue de 1,5 [ml/min], detección a 280 [nm] e inyección de muestra de 50 [µL].

Se realizó curva de calibración para determinar la relación existente entre el área del peak asociado al fenol y la concentración de diluciones propuestas de concentración conocida para posteriormente medir la concentración de los experimentos.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO

Relación entre absorbancia y concentración

El barrido espectral realizado, arroja una absorbancia máxima para el azul de metileno en los 665[nm], valor cercano al determinado por Herrera en su estudio “Removal of textile dyes and metallic ions using polyelectrolytes and macroelectrolytes containing sulfonic acid groups” en el cual, el valor obtenido es de 664 [nm] (Herrera, 2016).Se utiliza la longitud de onda adquirida experimentalmente para la determinación de la curva que correlaciona concentración con absorbancia.

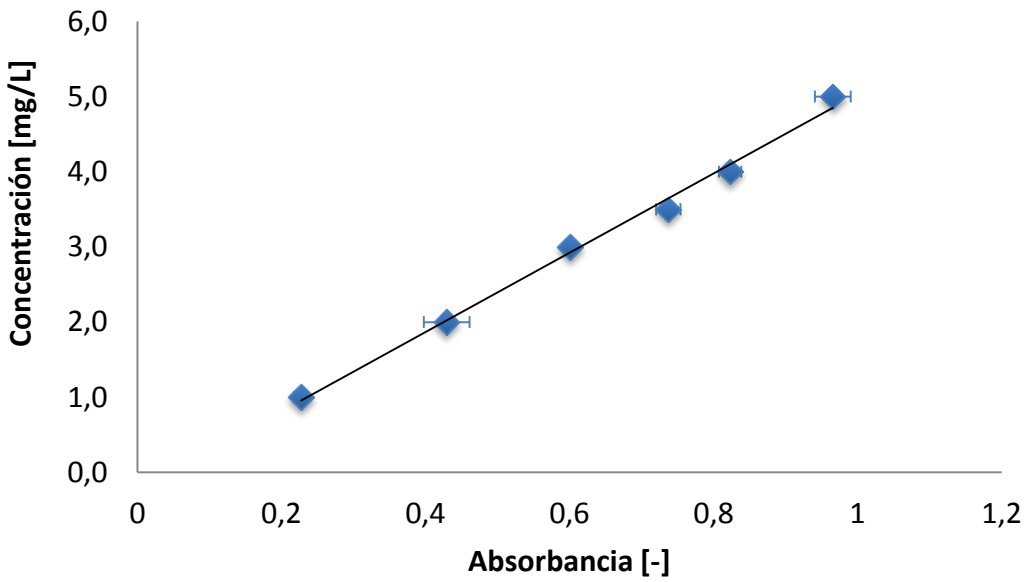


Figura 8: Curva de calibración para el azul de metileno obtenida a longitud de onda de 665 [nm].

La ecuación obtenida se entrega a continuación junto a su respectivo coeficiente de correlación (R^2).

$$Concentración = 4{,}89 \cdot \ absorbancia$$
$$R^2 = 0{,}989$$

Cinética de adsorción

Se determina el efecto del tiempo de contacto sobre la adsorción de azul de metileno. Para esto, se utiliza un tamaño de partícula del agente adsorbente de entre 1,19 [mm] y 2,38 [mm] (Boumediene et al., 2015). Se emplea una dosis de bioadsorbente de 5 [g/L] y una concentración de azul de metileno de 20 [mg/L]. De la Figura 9 se observa que la adsorción del contaminante fue rápida en los primeros 300 minutos de agitación y posteriormente se hizo más lenta, alcanzando el equilibrio alrededor de los 1200 [min] (20 [h]). Se puede

inferir, que a partir de este tiempo, para las condiciones de experimentación anteriormente mencionadas, no existe diferencia estadísticamente significativa en la capacidad de adsorción de azul de metileno con un 95% de certeza (alfa de 0,05). Por lo que la capacidad máxima en las condiciones anteriormente descritas es de 3,11[mg/g].

Se ajusta la cinética a los modelos linealizados de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. Es posible observar para el ajuste de pseudo-primer orden, que los datos obtenidos para tiempos de hasta los 300 minutos se ajustan de buena forma a lo predicho por el modelo, sin embargo, para tiempos mayores esto no sucede. Por otro lado la capacidad de adsorción máxima predicha por el modelo de pseudo-primer orden es significativamente inferior a la obtenida de manera experimental (Tabla 2).

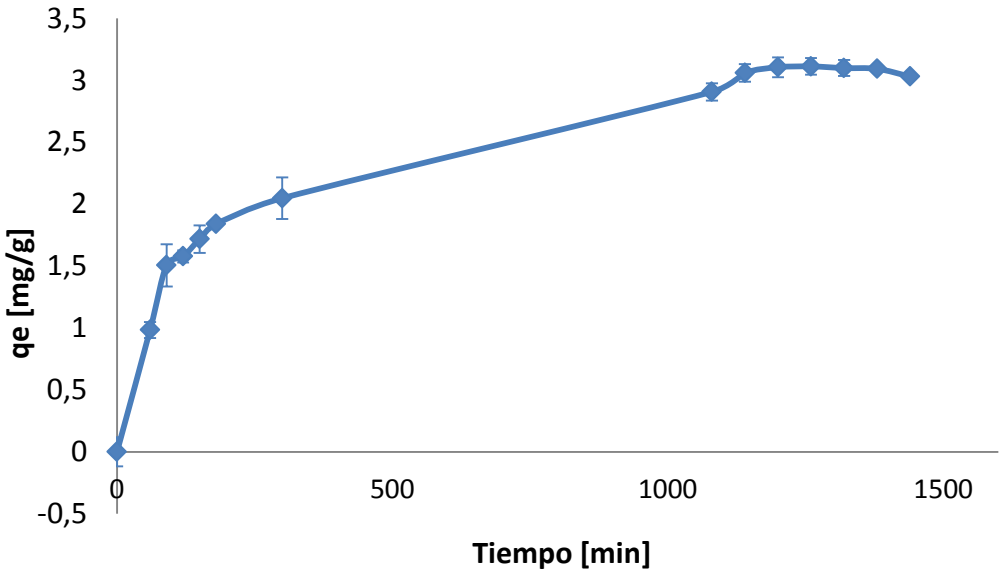


Figura 9: Cinética de adsorción para una solución de azul de metileno a 20 [mg/L] de concentración y 5 [g/L] de adsorbente.

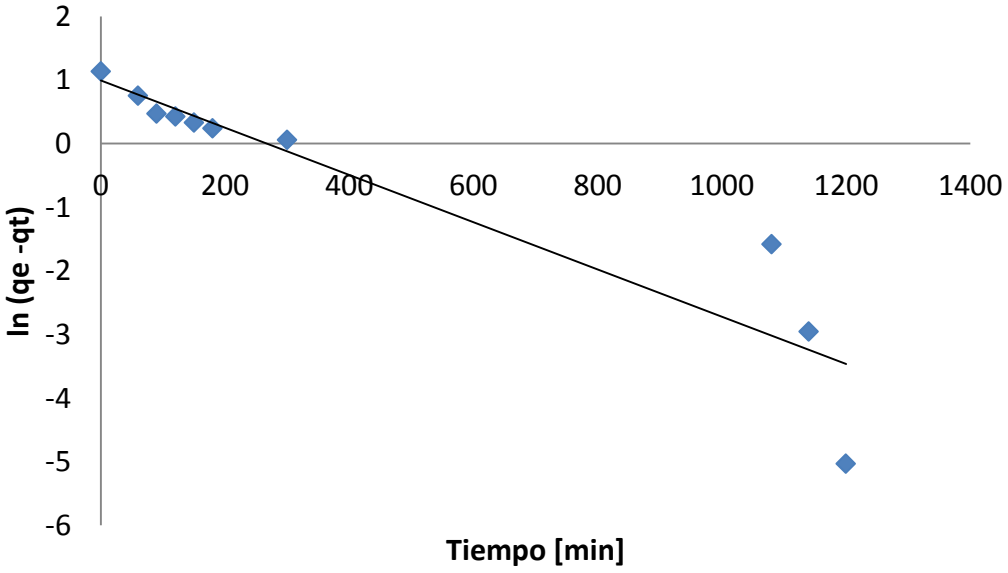


Figura 10: Ajuste de pseudo-primer orden para la cinética de adsorción de azul de metileno a 20 [mg/L] y dosis de 5[g/L] de cáscara de banana.

En el caso del ajuste de pseudo-segundo orden, este describió adecuadamente las variaciones en la capacidad de adsorción de azul de metileno para los diferentes tiempos de contacto, arrojando un coeficiente de correlación (R^2) de 0,998, valor bastante superior al obtenido por el ajuste de pseudo-primer orden (0,866), presente en la Tabla 2.

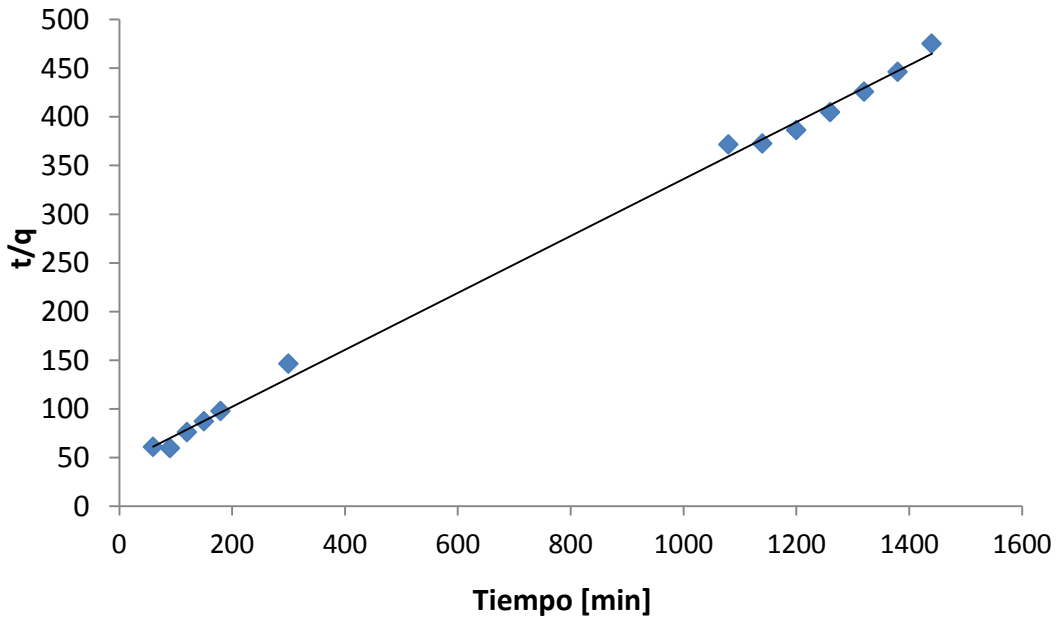


Figura 11: Ajuste de pseudo-segundo orden para la cinética de adsorción de azul de metileno a 20 [mg/L] y dosis de 5[g/L] de cáscara de banana.

En general, el modelo de pseudo segundo orden es considerado como el más apropiado para representar las cinéticas adquiridas por la adsorción con bioadsorbentes (Febrianto et al., 2009). Esto indicaría la presencia de quimisorción como fenómeno de control de la velocidad de adsorción para el sistema adsorbato-adsorbente estudiado (Agarwal et al., 2006; Nasreen et al., 2008; Pamukoglu & Kargi, 2007; Taylor et al., 2010.). Sin embargo, esto no se puede asegurar sin conocer el calor de adsorción asociado al fenómeno, el cual se obtiene a través de la realización de isotermas a distintas temperaturas (Baysal et al. 2009; Domínguez et al., 2010).

Tabla 2: Parámetros obtenidos para los ajustes linealizados de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, para una concentración de colorante de 20[mg/L] y una y 5[g/L] de cáscara de banana.

Modelo	Contante del modelo (K)	qe del modelo	R^2
Pseudo primer orden	$3{,}70 \cdot 10^{-3}\ [min^{-1}]$	$2{,}69\ [mg \cdot g^{-1}]$	0,866
Pseudo segundo orden	$2{,}00\ \cdot 10^{-4}[g \cdot min^{-1} \cdot mg^{-1}]$	$3{,}42\ [mg \cdot g^{-1}]$	0,998

Isotermas de adsorción

La determinación de las isotermas de adsorción juega un importante papel al momento de caracterizar el fenómeno en estudio, pues entregan la capacidad máxima de adsorción y da indicios del tipo de adsorción que se produce (adsorción química o física). Se realizan isotermas para tres concentraciones de adsorbente manteniendo fijo el tamaño de partícula en el rango desde 2,38[mm] a 1,19 [mm] (Boumediene et al., 2015). Las isotermas fueron estudiadas a través de los modelos de Langmuir y Freundlich y la clasificación cualitativa de Giles.

Isoterma para concentración de adsorbente de 2,5 [g/L]

Los valores empíricos obtenidos para la adsorción de azul de metileno con una concentración de 2,5 [g/L] de cáscara de banana, dan cuenta de un crecimiento lento hasta los 9,70 [mg/L] de concentración de equilibrio, punto en el cual la pendiente se hace notoriamente más pronunciada llegado a un máximo 11,0 miligramos de azul de metileno por gramo de agente adsorbente. Esto indica que a medida que la cantidad de colorante adsorbido aumenta, la facilidad con la que se remueve el azul de metileno remanente, se hace mayor.

Al comparar la isoterma obtenida, con la clasificación de Giles, esta entra en la categoría S2, lo que queda en evidencia por su forma cóncava respecto al eje de las ordenadas. El hecho de que a medida que aumenta la cantidad de adsorbato removido, crezca la capacidad de adsorción se explica por las asociaciones entre las moléculas adsorbidas de soluto, por lo que este tipo de adsorción (S2), es conocido también como adsorción cooperativa (Li, 2011). La adsorción cooperativa ocurre cuando existe una moderada atracción entre adsorbato y adsorbente por lo que, existe competencia entre las moléculas del solvente y las del adsorbato por los sitios activos de adsorción (Giles, 1974).

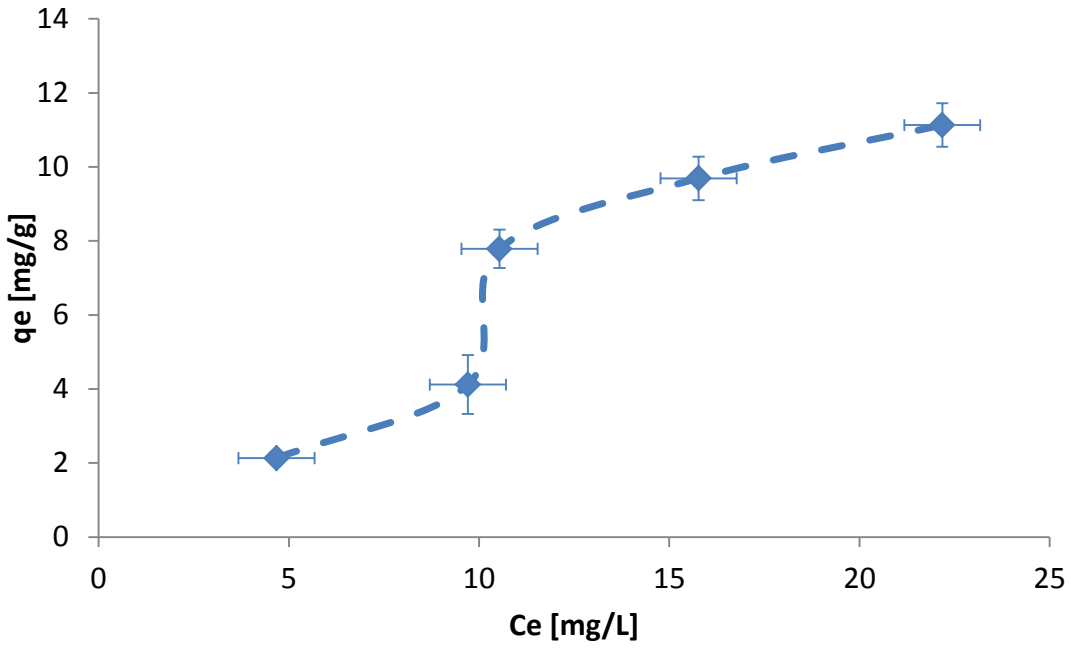


Figura 12: Isoterma de adsorción de una solución de azul de metileno con una concentración de adsorbente de 2,5[g/L].

Al ajustar los datos a los modelos de Langmuir y Freundlich, se observa que ninguno de los modelos representa de manera totalmente certera cada uno de los puntos obtenidos experimentalmente. Si bien, el ajuste de Langmuir representa de buena forma la isoterma

empírica para concentración bajas de equilibrio, es el modelo de Freundlich que representa mejor los datos obtenidos para concentración de equilibrio a partir de los 10,50 [mg/g].

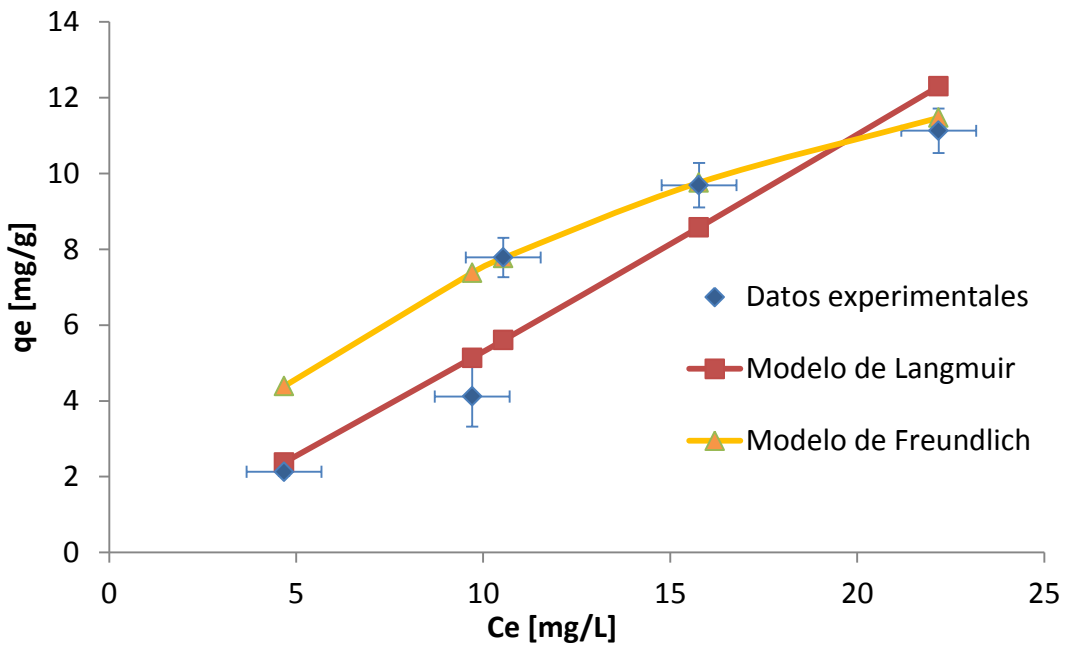


Figura 13: Isoterma de adsorción de una solución de azul de metileno con una concentración de adsorbente de 2,5[g/L] junto a los modelos de Langmuir y Freundlich.

Si se comparan los coeficientes de correlación, es el ajuste de Langmuir el que presenta una leve superioridad, otorgando además una concentración de equilibrio máxima teórica del modelo de 20,20 [mg/g].

Moubarak et al.2014, en su investigación con cáscara de banana para adsorción de azul de metileno con un tamaño de partícula similar al empleado para la isoterma anterior y reporta para una concentración inicial de 20 [mg/L] de colorante y una dosis de 1[g/L] de adsorbente una concentración de soluto en el equilibrio de cerca de 17 [mg/g], valor

significativamente superior a los 9,70 [mg/g] reportado para los 20 [mg/L] de concentración inicial de azul de metileno, obtenidos por este trabajo (Moubarak et al., 2014).

Tabla 3: Parámetros obtenidos para los modelos de Langmuir y Freundlich para una solución de azul de metileno con 2,5 [g/L] de adsorbente.

Parámetros del modelo	
Langmuir	**Freundlich**
$k_L = 5{,}94 \text{ x } 10^{-2} \left[\frac{L}{mg}\right]$	$k_F = 0{,}46 \left[\frac{mg\ L^{1/n}}{g}\right]$
$Q = 20{,}20 \left[\frac{mg}{g}\right]$	$n = 0{,}95[-]$
$R^2 = 0{,}946$	$R^2 = 0{,}936$

Isoterma para concentración de adsorbente de 5 [g/L]

Para el caso de una dosis de adsorbente de 5 [g/L] (Figura 14) los datos experimentales, muestran un crecimiento lento en la capacidad de adsorción, hasta los 4,60 [mg/L] reflejado en una baja pendiente. A partir de tal punto, la pendiente se hace mucho más inclinada, llegando a un punto máximo de capacidad de adsorción de 7,54 [mg/g] para una concentración de equilibrio de 12,30 [mg/L].

Al igual que en el caso anterior, la isoterma dentro de la clasificación de Giles que mejor refleja la gráfica obtenida corresponde a la S2, lo que indicaría que la adsorción, como se mencionó anteriormente, seria cooperativa. Además que pertenezca al subgrupo “2”

dentro de las condiciones estudiadas, indica que el soluto se adsorbe solo hasta formar una monocapa (Thomas & Thomas, 1967).

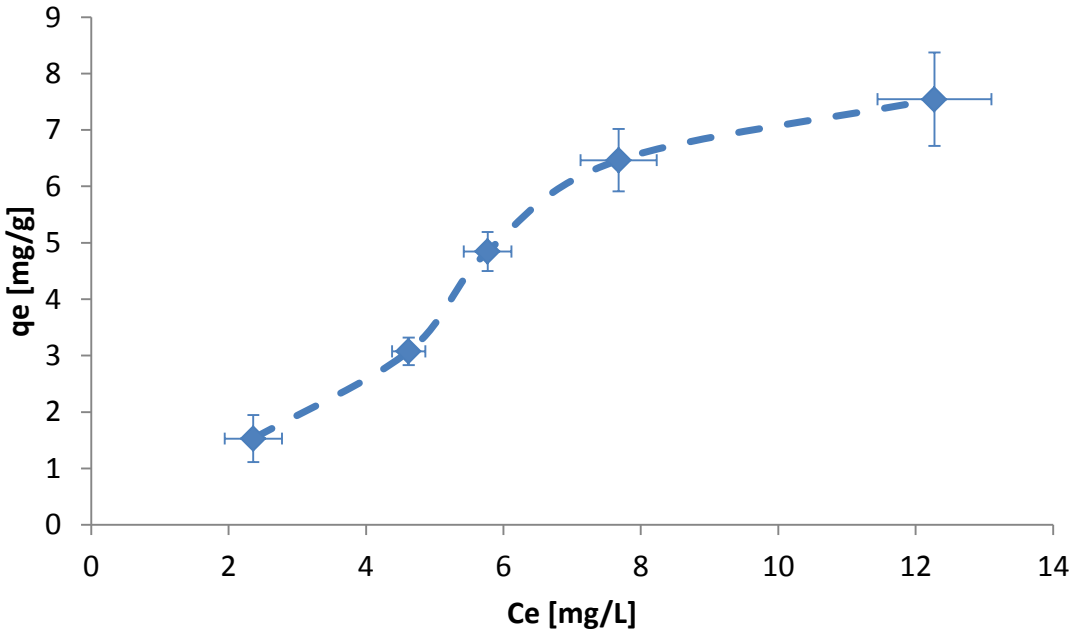


Figura 14: Isoterma de adsorción de una solución de azul de metileno con una concentración de adsorbente de 5[g/L].

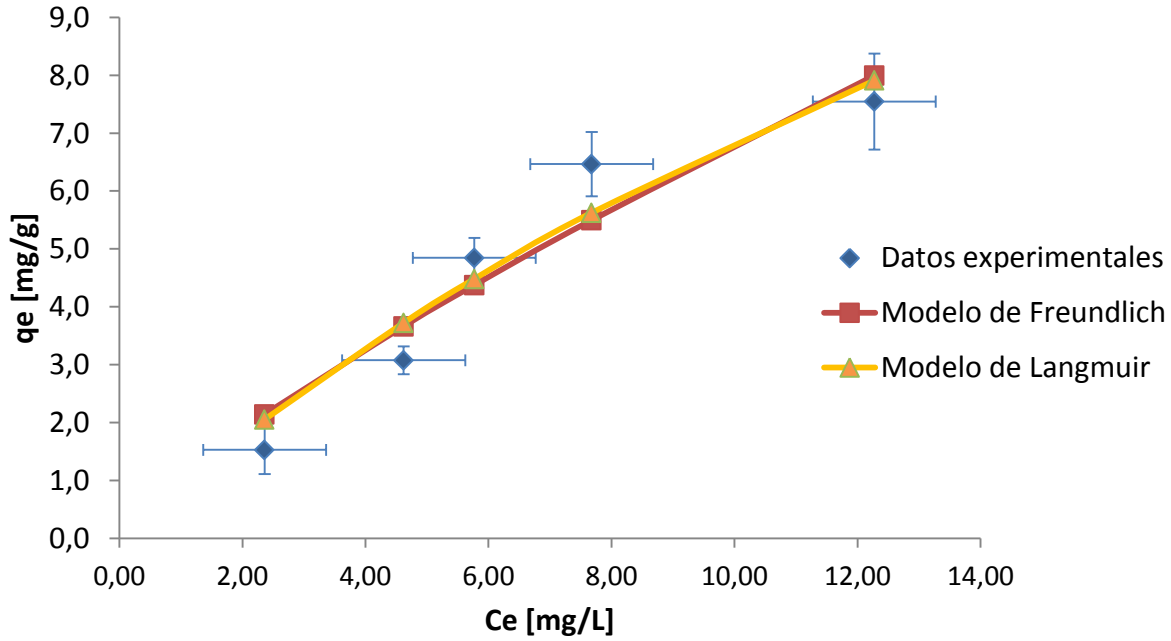


Figura 15: Isoterma de adsorción de una solución de azul de metileno con una concentración de adsorbente de 5[g/L] junto a los modelos de Langmuir y Freundlich.

En relación a los ajustes de Langmuir y Freundlich, el modelo propuesto por Langmuir presenta un coeficiente de correlación más alto, 0,930 frente a 0,896, por lo que se ajusta de mejor manera a los datos experimentales obtenidos en el rango de concentración estudiado. Esto reflejaría la presencia de un fenómeno de quimisorción entre adsorbato-adsorbente. Además este ajuste muestra la formación de una monocapa homogénea debido a que la superficie del material adsorbente presenta un número determinado de sitios activos que al ser totalmente ocupados provocan una saturación del sistema (Rangabhashiyam, et al, 2014). Esto concuerda con lo derivado del análisis cualitativo de las categorías propuestas por Giles. Además, se obtienen del modelo propuesto por Langmuir una capacidad de adsorción máxima teórica para el binomio azul de metileno-cáscara de banana de 24,60[mg/g].

Tabla 4: Parámetros obtenidos para los modelos de Langmuir y Freundlich para una solución de azul de metileno con una dosis de adsorbente de 5 [g/L].

Parámetros del modelo	
Langmuir	**Freundlich**
$k_L = 3{,}86 \text{ x } 10^{-2} \left[\frac{L}{mg}\right]$	$k_F = 1{,}08 \left[\frac{mg\ L^{1/n}}{g}\right]$
$Q = 24{,}60 \left[\frac{mg}{g}\right]$	$n = 1{,}25[-]$
$R^2 = 0{,}930$	$R^2 = 0{,}896$

Isoterma para concentración de adsorbente de 10 [g/L]

Los valores empíricos obtenidos para la adsorción de azul de metileno con una concentración de 10 [g/L] de cáscara de banana, dan cuenta de un crecimiento lento hasta los 7,50 [mg/L] de concentración de equilibrio, punto en el cual la pendiente se hace notoriamente más pronunciada llegado a un máximo 3,30 miligramos de azul de metileno por gramo de agente adsorbente. Esto indica que a medida que la cantidad de colorante adsorbido aumenta, la facilidad con la que se remueve el azul de metileno remanente, se hace mayor (Figura 16).

Al comparar la isoterma obtenida, con la clasificación de Giles, esta entra en la categoría S2, lo que queda en evidencia por su forma cóncava respecto al eje de las ordenadas, como se mencionó anteriormente, el hecho de que a medida que aumenta la cantidad de adsorbato removido, crezca la capacidad de adsorción se explica por las asociaciones entre las moléculas de soluto que ya se adsorbieron.

En relación a los ajustes de Langmuir y Freundlich, el modelo propuesto por Langmuir presenta un coeficiente de correlación más alto, 0,959 frente a 0,900, por lo que se ajusta de mejor manera a los datos experimentales obtenidos en el rango de concentración estudiado. Esto reflejaría la presencia de un fenómeno de quimisorción entre el azul de metileno y la cáscara de banana. Además este ajuste muestra la formación de una monocapa homogénea debido a que la superficie del material adsorbente presenta un número determinado de sitios activos que al ser totalmente ocupados provocan una saturación del sistema (Rangabhashiyam, et al, 2014). Esto concuerda con lo derivado del análisis cualitativo de las categorías propuestas por Giles. Además, se obtienen del modelo propuesto por Langmuir una capacidad de adsorción máxima teórica de 21,90[mg/g].

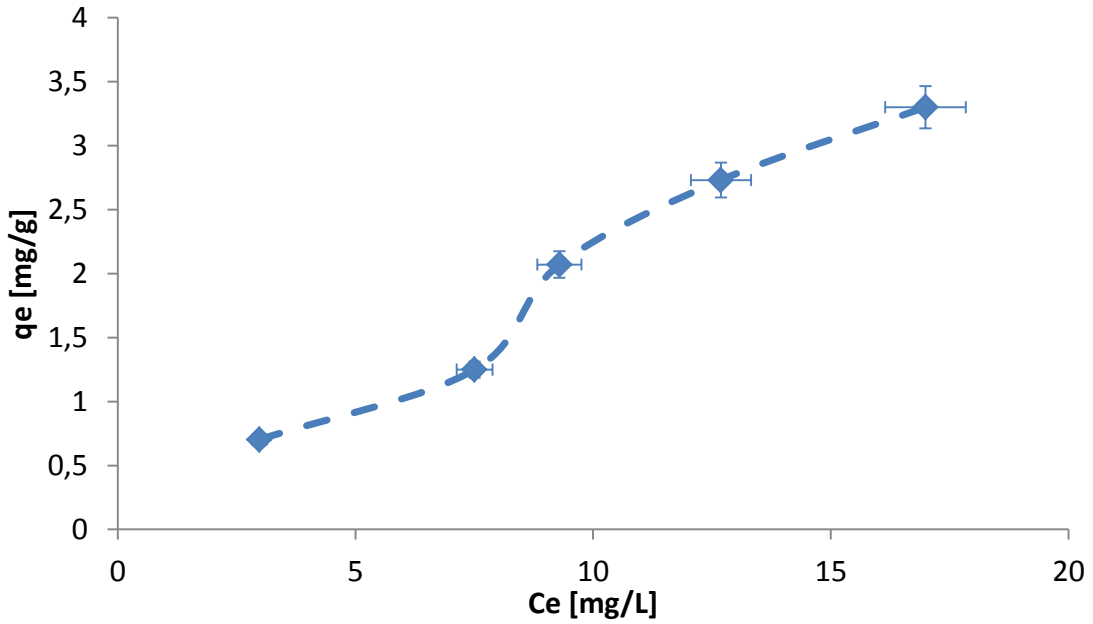


Figura 16: Isoterma de adsorción de una solución de azul de metileno con una concentración de adsorbente de 10[g/L].

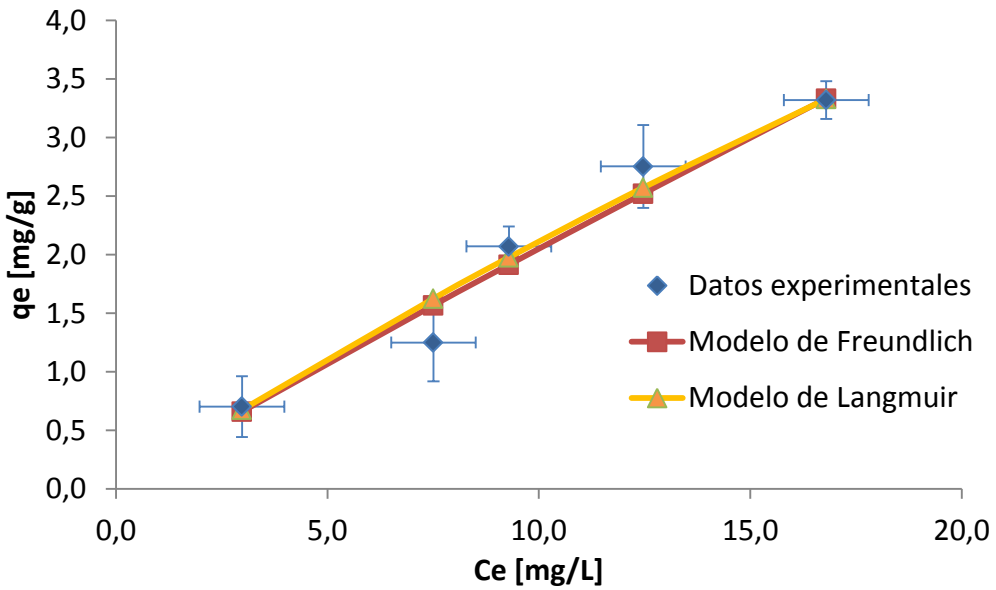


Figura 17 Isoterma de adsorción de una solución de azul de metileno con una concentración de adsorbente de 10[g/L junto a los modelos de Langmuir y Freundlich.

A la vista de los valores reportados en la Tabla 5, se establece que el modelo de Langmuir es el que mejor se ajusta a los datos experimentales obtenidos de acuerdo a su coeficiente de correlación, entregando una capacidad de adsorción máxima de 21,90 [mg/g].

Tabla 5: Parámetros obtenidos para los modelos de Langmuir y Freundlich para una solución de azul de metileno con una dosis de 10[g/L] de adsorbente.

Parámetros del modelo	
Langmuir	**Freundlich**
$k_L = 1{,}06 \text{ x } 10^{-2} \left[\frac{L}{mg}\right]$	$k_F = 0{,}25 \left[\frac{mg\ L^{1/n}}{g}\right]$
$Q = 21{,}90 \left[\frac{mg}{g}\right]$	$n = 1{,}09[-]$
$R^2 = 0{,}959$	$R^2 = 0{,}900$

Los resultados presentados anteriormente, indican que los datos experimentales se ajustan a la isoterma de Giles tipo S2 para todas las dosificaciones de adsorbente, lo que indica una concordancia respecto al tipo de adsorción que se produce al utilizar cáscara de banana como material adsorbente en la remoción de un contaminante orgánico como el azul de metileno. Además es posible inferir, que dentro de los rangos de concentración de azul de metileno estudiados, las curvas se comportan como isotermas tipo Langmuir, lo que implicaría que existe adsorción en monocapa, donde se alcanza un valor máximo de capacidad de adsorción (q) entregado por el modelo. Es importante mencionar que si bien los valores de capacidad máxima de adsorción entregados por el modelo propuesto por Langmuir debiesen ser iguales, independiente de la concentración de bioadsorbente, es posible que la agitación suministrada al sistema no fuera capaz de movilizar de forma eficiente la solución, impidiendo que el contacto entre adsorbato-adsorbente fuera el óptimo originando tales diferencias.

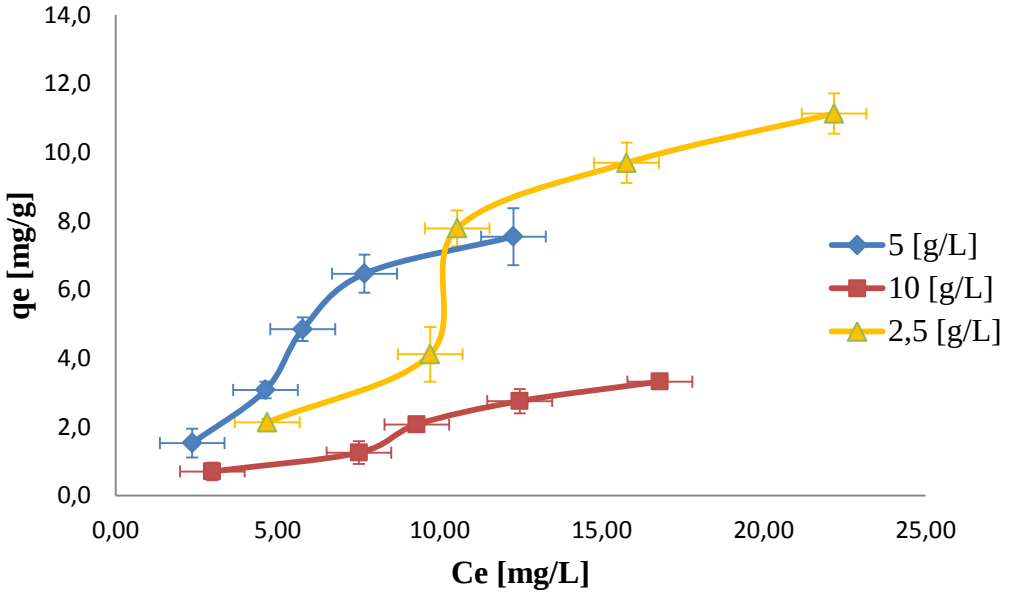


Figura 18: Isotermas de adsorción para soluciones de solución de azul de metileno con concentraciones de adsorbente de 2,5[g/L], 5 [g/L] y 10 [g/L].

Los resultados anteriores concuerdan con el estudio realizado por Moubarak et al.en el cual catalogan las isotermas obtenidas mediante la adsorción de azul de metileno con cáscara de banana como tipo S en la clasificación de Giles y en el cual obtienen un mejor ajuste para el modelo propuesto por Langmuir (Moubarak et al., 2014).

Efecto de la dosis de adsorbente

Para el estudio del efecto de la dosis de adsorbente en la adsorción de azul de metileno se mantiene una concentración de colorante en solución de 40 [mg/L] en un volumen de 0,1 [L] y se varia la concentración de adsorbente empleada desde 1 [g/L] hasta los 15[g/L].

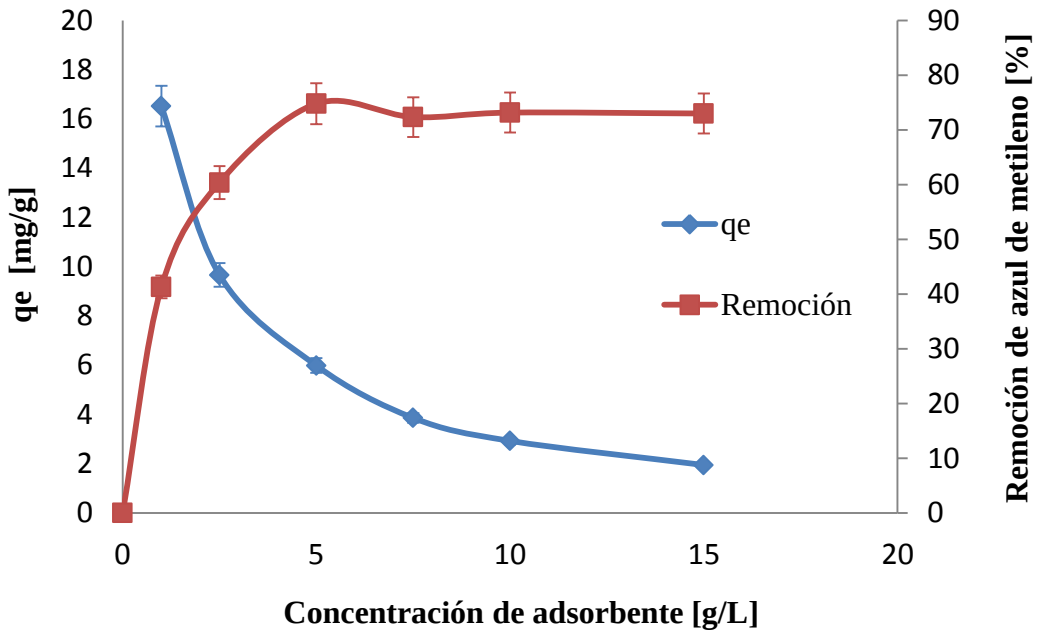


Figura 19: Efecto de la dosis adsorbente en la adsorción de azul de metileno mediante cáscara de banana.

A la vista de los resultados obtenidos en la Figura 19, se observa que a medida que se incrementa la concentración de adsorbente hasta los 5 [g/L] se produce un aumento significativo en el porcentaje de remoción de contaminante, desde 0,0% a 74,0% de

remoción de azul de metileno, mientras que una concentración adicional a la anteriormente mencionada no afecta significativamente el porcentaje de remoción. Por el contrario, se evidencia una disminución en la capacidad de adsorción (qe) a medida que se incrementa la concentración de bioadsorbente que para 1 [g/L] alcanza los 16,50 [mg/g], disminuyendo hasta los 1,94 [mg/g] para 15 [g/L].

El aumento en la remoción de contaminante a medida que la dosis de adsorbente es aumentada hasta los 5[g/L], podría atribuirse a que a mayor cantidad de cáscara de banana suministrada, la superficie total de adsorbente es mayor y por lo tanto existen más sitios activos para la adsorción (Karthikeyan et al., 2007; Vaghetti et al., 2009). Se infiere además, que superar la concentración de adsorbente por sobre los 5[g/L] no presenta mayores efectos en la remoción debido a que la mayoría de las partículas de adsorbato ya se encuentran ligadas al adsorbente y se ha establecido el equilibrio de adsorción (Pérez et al., 2009). Por otro lado, la merma en la capacidad de adsorción se puede atribuir a la disminución del gradiente de concentración entre adsorbato y adsorbente, al mantener constante la concentración de azul de metileno en la solución inicial (Kumar & Porkodi, 2007). Otro de los factores que podría contribuir a la baja en la capacidad de adsorción es la alta presencia de ácido carboxílico en la cáscara de banana. El ácido carboxílico es un ácido débil que al encontrarse en solución se disocia en menor cantidad cuando se encuentra a una mayor concentración, generando así, un menor número de iones disponibles para las reacciones con el contaminante, los cuales son responsables de la adsorción (Anastopoulos & Kyzas, 2014; Pavan et al., , 2008; Rozic et al., 2014).

Investigaciones previas reportan un comportamiento similar en la capacidad de adsorción y remoción ante un aumento en la dosis de adsorbente empleado. En el estudio realizado por Zhang, Jin, Lü, & Cheng para la remoción de azul de metileno con particulas finas de madera, se varió la concentración de agente adsorbente desde 0,24 [g/L] hasta 4[g/L]. Se obtuvo un aumento rápido en el porcentaje de remoción hasta los 2 [g/L], después de lo

cual la remoción no varió de forma significativa. Por su parte, la capacidad de adsorción mostró un comportamiento contrario, disminuyendo a medida que la cantidad de adsorbente empleada era aumentada (Zhang et al., 2014). Situación similar ocurre en la investigación de Anwar et al 2010, respecto a la remoción de plomo y cadmio utilizando cáscara de banana sin carbonizar como agente adsorbente. En su caso, se realizaron mediciones experimentales desde los 10 [g/L] a 90 [g/L] como concentración de adsorbente, resultando en un aumento progresivo y rapido desde los 10 [g/L] hasta los 30 [g/L] seguido de un descenso en la remoción. Esto se explica ya que ante mayor concentración de adsorbente, como se mencionó anteriormente, el numero de sitios activos es mayor, sin embargo, superado cierto punto, se produce agregación parcial del adsorbente, reduciendo la superficie efectiva (Anwar et al., 2010).

Variación del tamaño de partícula

Para la determinación de la influencia del tamaño de partícula del adsorbente en la adsorción, se mantiene una concentración de azul de metileno en solución de 40 [mg/L] en un volumen de 0,1 [L] con una concentración de agente adsorbente constante de 5 [g/L]. Se evalúan 4 rangos distintos de tamaños de partícula. 2,38 [mm]-1,19[mm], 1,19[mm]-0,707[mm], 0,707[mm]-0,354[mm] y 0,354[mm]-0,149[mm].

A través de la Figura 20, es posible observar que el tamaño de partícula del agente adsorbente si produce impacto en el porcentaje de remoción y capacidad de adsorción. Para el primer intervalo de tamaño de grano, que va desde los 2,38 [mm] a los 1,19[mm] la capacidad de adsorción alcanza los 4,99 milígramos de azul de metileno adsorbidos por gramo de cáscara de banana, mientras que en las mismas condiciones, para el tramo más pequeño (0,354[mm] -0,149 [mm]) este parámetro aumenta más de un 40,0%. De igual forma, el porcentaje de remoción se ve afectada y aumenta de manera considerable al disminuir el tamaño de partícula del agente adsorbente desde 62,4% en el caso del tramo de tamaño más grande, hasta 87,4% para el intervalo de tamaño de partícula más pequeña.

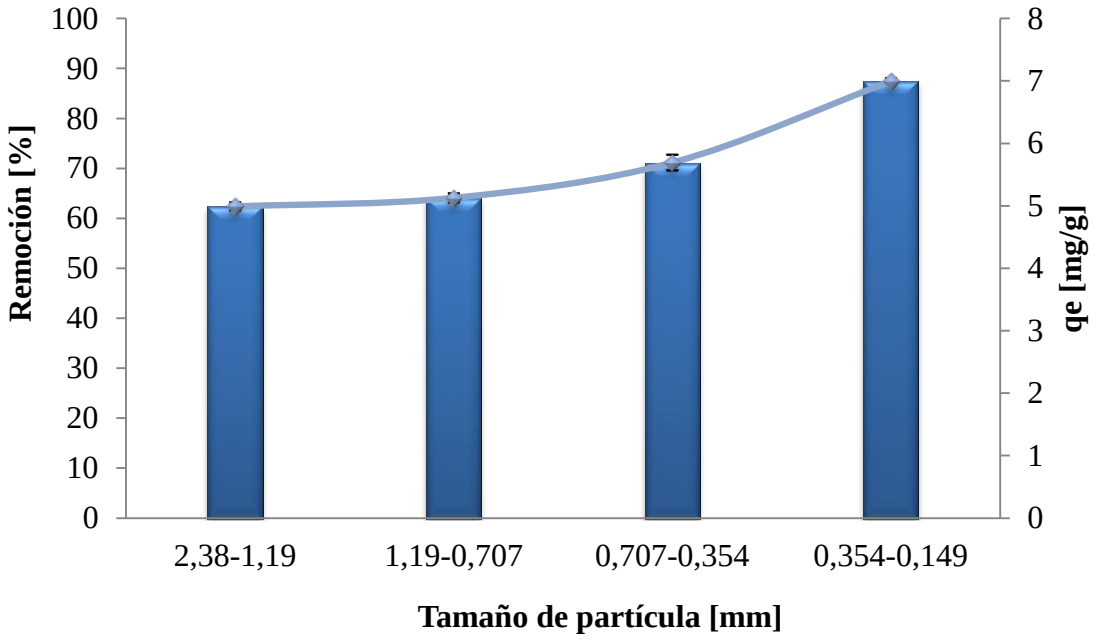


Figura 20: Efecto del tamaño de partícula del material adsorbente en la adsorción de azul de metileno.

La relación inversa entre el tamaño de partícula del adsorbente y la capacidad de adsorción, puede atribuirse al hecho de que al tener partículas más pequeñas, la superficie disponible para la adsorción es mayor, es decir, existen mayor número de sitios activos.(Barka et al., 2011; Hossain et al., 2012; Kannan & Sundaram, 2001; Zhao & Zhou, 2016).

Existen variados estudios que evalúan la influencia del tamaño de partícula en el fenómeno de adsorción. Liu et al. 2012, en su investigación respecto a las condiciones óptimas de preparación de cáscara de banana para la remoción de cobre determinó que la utilización de bioadsorbentes en polvo (hasta 900 [µm]) poseen mejores porcentajes de remoción de cobre que mayores tamaños de adsorbente. De hecho, la remoción con un tamaño de partícula inferior a 150 [µm] fue más de dos veces mayor que la remoción alcanzada con partículas de 1 [mm]. Sin embargo, entre polvos de diferentes tamaños (polvo fino, menor a

150 [µm], polvo semi fino, entre 150 [µm] y 300 [µm], polvo de tamaño medio, entre 300 [µm] y 420 [µm], polvo de tamaño semi-grueso, entre 400[µm] y 600 [µm] y polvo grueso, entre 600 [µm] y 900 [µm]), no se encontró diferencia significativa (Liu et al., 2012). Similares resultados fueron los reportados por Kuyucak y Volesky, que además llegaron a la conclusión de que la influencia del tamaño de partícula sobre la adsorción de un contaminante en específico, es una función que depende tanto del adsorbente como del adsorbato. (Kuyucak & Volesky, 1989). Por otra parte Kannan y Sundaram, en su paper "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - a comparative study" señalan que en el caso de la adsorción de azul de metileno con carbón, el tamaño de partícula es uno de los factores relevantes al momento de llevar a cabo el fenómeno de adsorción, pues llegaron a la conclusión que la capacidad de adsorción de colorantes aumenta a medida que el tamaño de partícula disminuye (Kannan & Sundaram, 2001). Además, muchas investigaciones concluyen que un menor tamaño de partícula, implica un tiempo para llegar al equilibrio considerablemente menor, como es el caso de la investigación desarrollada por Volesky (Volesky, 2001). Finalmente, la bibliografía señala que si bien en la mayoría de los casos un menor tamaño de partícula implica una mayor velocidad de adsorción y mejores porcentajes de remoción, esto se aplica a sistemas batch, ya que para procesos continuos, como columnas, un menor tamaño de partícula conlleva una menor resistencia mecánica, disminuyendo el tiempo de residencia (Park et al., 2010).

ADSORCIÓN DE FENOL

Cinética de adsorción

Para la determinación de la cinética de adsorción del sistema cáscara de banana-fenol, se emplea una concentración de contaminante de 20 [mg/L] y una concentración de 5[g/L] de adsorbente con un tamaño de partícula de entre 0,354 [mm] y 0,149[mm].

De la Figura 21 se observa que la adsorción del contaminante es rápida durante los primeros 60 minutos de agitación y posteriormente se hace mucho más lenta, variando

drásticamente la pendiente, para finalmente alcanzar un máximo en la capacidad de adsorción a los 1260 [min] (21 [h]) tiempo para el cual se estima que se ha alcanzado el equilibrio y por lo tanto, a partir de ese momento y basado en los intervalos de confianza, no existe diferencia estadísticamente significativa en la capacidad de adsorción del fenol con un 95% de certeza (alfa de 0,05). Por lo que, la capacidad de adsorción máxima en las condiciones anteriormente descritas es de 0,86 [mg/g].

El tiempo de equilibrio obtenido, se asemeja a lo determinado por Thawornchaisit y Pakulanon, en su estudio "Application of dried sewage sludge as phenol biosorbent", en el cual adsorben fenol con lodos secos. Se determinó que el tiempo de equilibrio para la adsorción es de 20 [h] para las distintas concentraciones de adsorbente empleadas (50 [ppm], 100[ppm] y 125 [ppm]) (Thawornchaisit & Pakulanon, 2007).

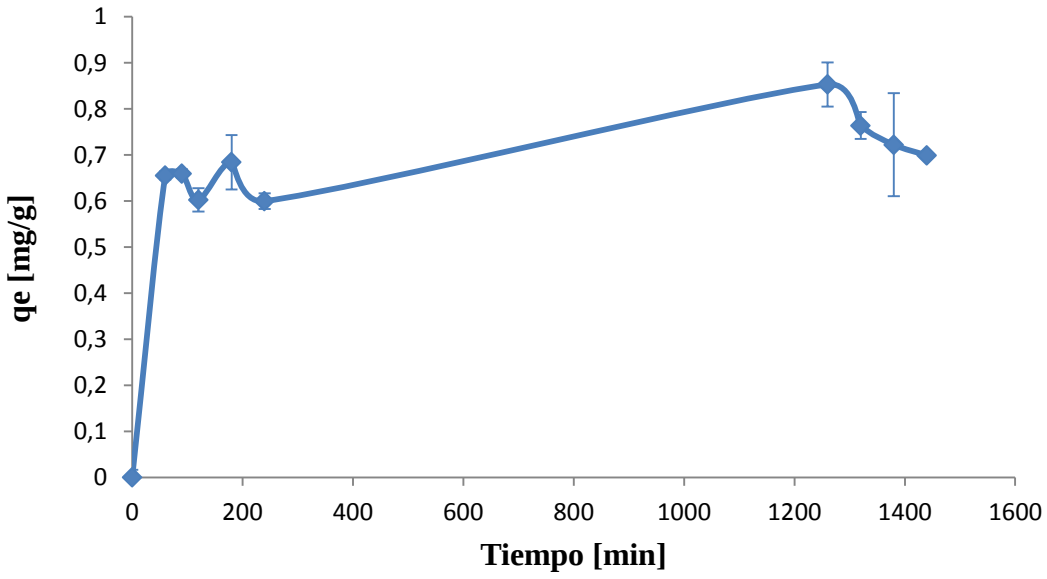


Figura 21: Cinética de adsorción para una solución de fenol a 20 [mg/L] de concentración y una dosis de adsorbente de 5[g/L] con sus respectivos intervalos de confianza-

Se ajusta la cinética obtenida a los modelos linealizados de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. De la Figura 22 es posible observar que los datos obtenidos experimentalmente no se ajustan de buena forma al modelo de pseudo primer orden linealizados, ya que los puntos no presentan ninguna tendencia a simple vista.

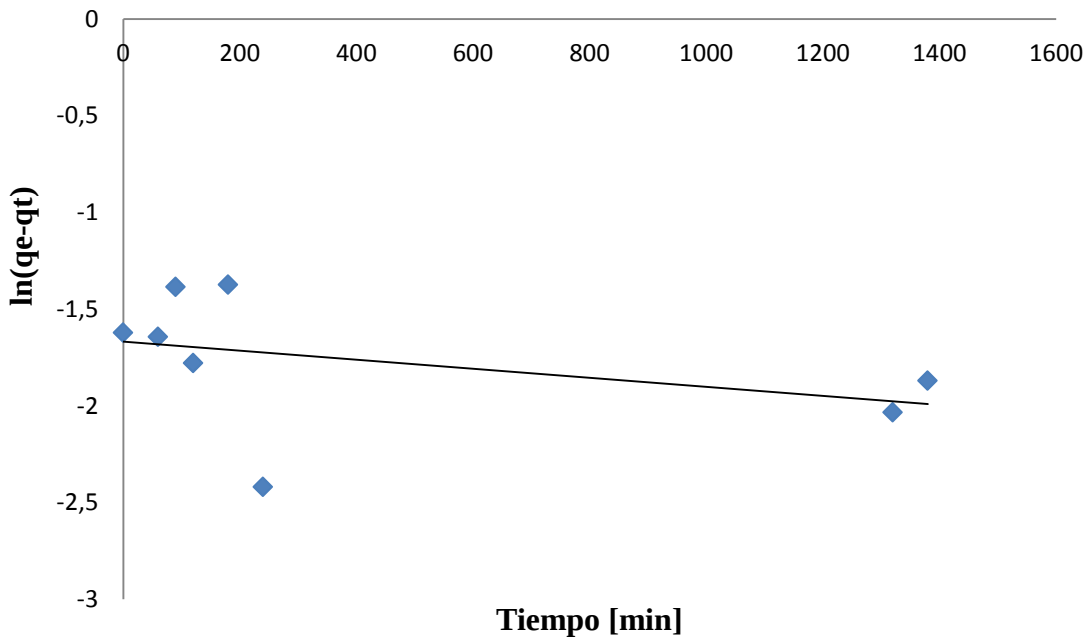


Figura 22: Ajuste de pseudo-primer orden para la cinética de adsorción de una solución de fenol de 20 [mg/L] de concentración y una dosis de 5[g/L] de adsorbente.

En el caso del ajuste de pseudo segundo orden (Figura 23) este describió de buena forma casi la totalidad de los puntos experimentales, lo que indica que describe adecuadamente las variaciones en las capacidades de adsorción de fenol a medida que el tiempo transcurre, hecho que se vio reflejado en el alto coeficiente de correlación obtenido, $R^2 = 0{,}987$ (Tabla 6).

Que la cinética de adsorción de fenol se ajuste a la cinética de pseudo-segundo orden corresponde a lo esperado, ya que como se mencionó anteriormente, este ajuste es

considerado como el más apropiado para representar cinéticas propias de adsorciones con bioadsorbentes. (Febrianto et al., 2009). Sin ir más lejos, en la investigación presentada por Din, Hameed y Ahmad ("Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut Shell") en la cual estudian la adsorción de fenol mediante carbón activado producido a partir de cáscara de coco, la cinética de adsorción obtenida se ajusta con un coeficiente de correlación de 0,999 al modelo de pseudo-segundo orden para todas las concentraciones de adsorbato estudiadas , 100 [mg/L], 200 [mg/L], 300 [mg/L], 400 [mg/L] y 500 [mg/L].(Din, Hameed, & Ahmad, 2009). De igual forma, Achak et al., en su investigación (Lowcost biosorbent "banana peel" for the removal of phenolic compounds from olive millwastewater: Kinetic and equilibrium studies) obtienen que el modelo de segundo orden es el que mejor representa la cinética de adsorción de la cáscara de banana en contacto con compuestos fenólicos con un coeficiente de correlación de 0,999(Achak et al., 2009).

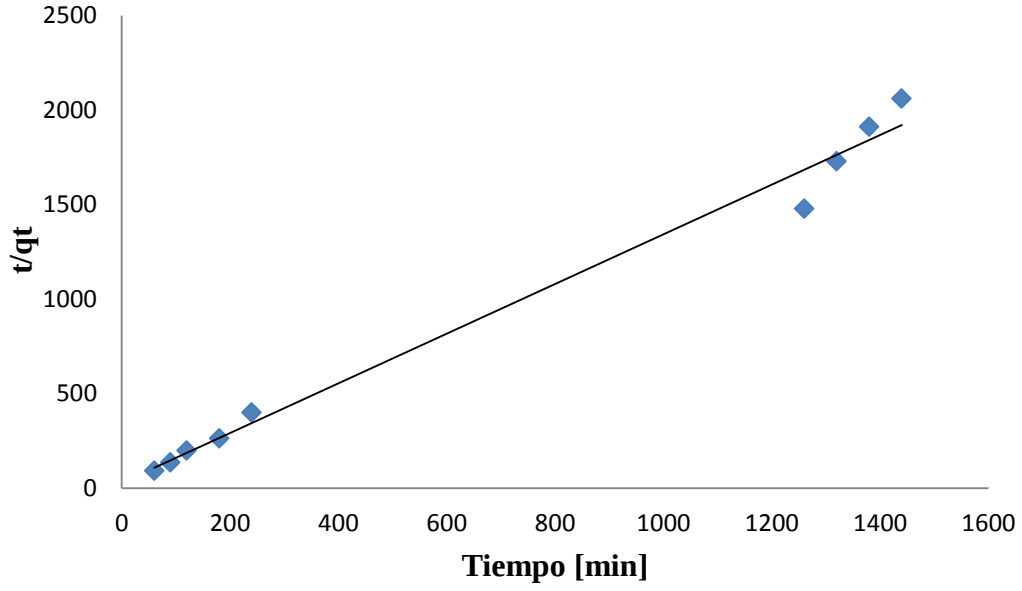


Figura 23: Ajuste de pseudo segundo orden para la cinética de adsorción de una solución de fenol a 20 [mg/L] de concentración y una dosis de 5[g/L] de adsorbente.

Que el modelo de pseudo-segundo orden se ajuste mejor, implicaría que la velocidad de la adsorción está controlada por una reacción química, por lo que el fenómeno que se produce al adsorber fenol con cáscara de banana sería una quimisorción (Hameed & Rahman, 2008) lo que puede deberse en parte a la unión de los hidrógeno presentes en los grupos hidroxilo de los compuestos fenólicos y los grupos funcionales activos presentes en la superficie de la cáscara de banana (Achak et al., 2009).

Tabla 6: Parámetros obtenidos para el ajuste linealizado de pseudo-segundo orden, para una concentración de fenol de 20[mg/L].

Modelo	**Contante del modelo (K)**	**Qe del modelo**	R^2
Pseudo segundo orden	$1{,}97\ x10^{-2}[g \cdot min^{-1} \cdot mg^{-1}]$	$0{,}78[mg \cdot g^{-1}]$	0,987

Isoterma de adsorción

Se realiza la isoterma de adsorción para una concentración de adsorbente de 5 [g/L] en vista de los resultados previamente obtenidos para la adsorción d azul de metileno, con un tamaño de partícula en el rango 0,354 [mm]- 0,149 [mm]. Los datos obtenidos se compararon con los modelos de Langmuir y Freundlich.

Los datos empíricos obtenidos (Figura 24) muestran un crecimiento aproximadamente lineal hasta los 25,20 [mg/L] de concentración de equilibrio, a partir de ese punto, la pendiente se hace levemente más pronunciada para finalmente llegar a una capacidad máxima de equilibrio de 1,47 [mg/g] para la concentración de equilibrio de 42,60 [mg/L].

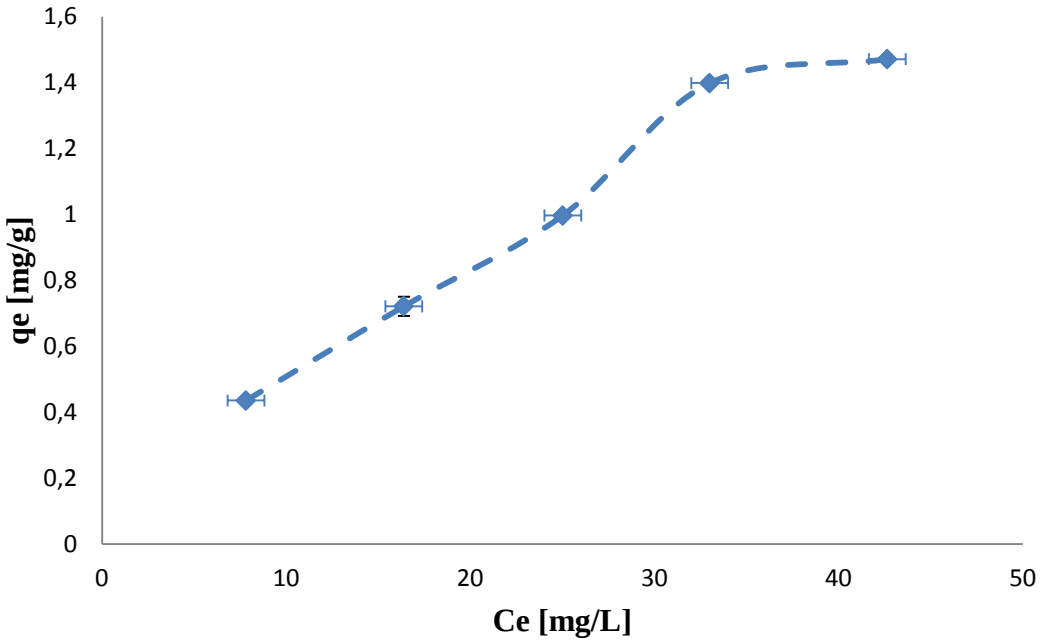


Figura 24: Isoterma de adsorción de una solución de fenol con una concentración de adsorbente de 5 [g/L] y con sus correspondientes desviaciones estándar.

La isoterma dentro de la clasificación de Giles que mejor se ajusta a lo obtenido experimentalmente es la S2 ya que posee una forma levemente cóncava en relación al eje de las ordenadas. Este tipo de isoterma se obtiene cuando existe una moderada atracción entre el adsorbato, fenol, y el adsorbente, en este caso, cáscara de banana (Giles, 1974).

Si se ajustan los datos a las ecuaciones de Langmuir y Freundlich, es posible observar que ambos modelos se adecuan de buena forma a casi la totalidad de los puntos experimentales. El punto que presenta dificultades en el ajuste corresponde a la concentración de equilibrio de 33,01 [mg/L] que se ve subestimada por los dos modelos teóricos estudiados.

Si se comparan los coeficientes de correlación presentes en la Tabla 7, el ajuste que demuestra ser ligeramente más certero al momento de representar el comportamiento de la

isoterma es el ajuste de Langmuir, modelo que además confiere como capacidad máxima de equilibrio 4,08 [mg/g], cifra considerablemente mayor a las capacidades obtenidas experimentalmente.

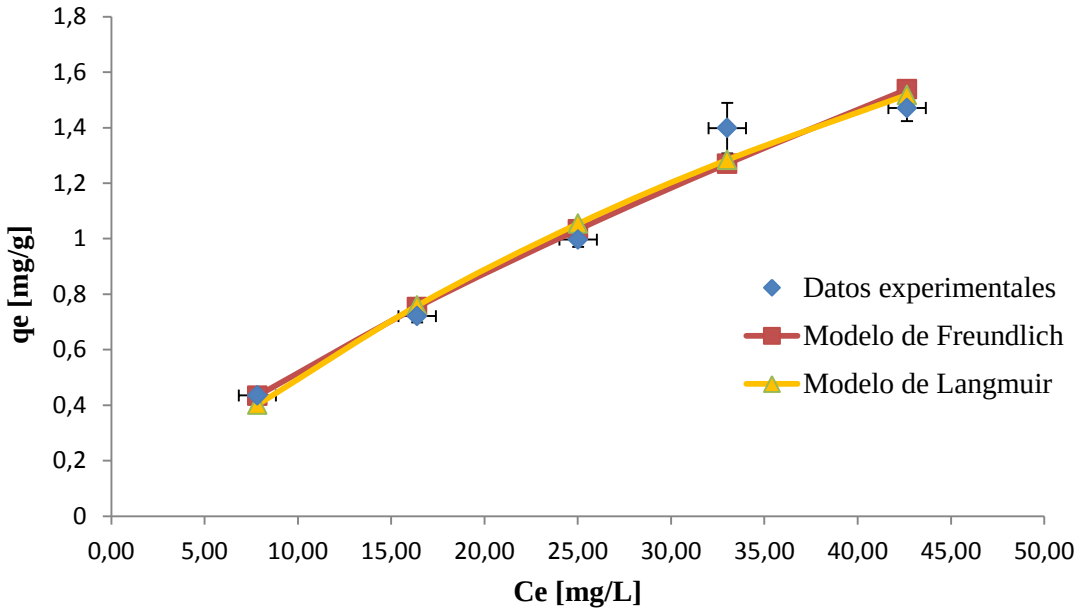


Figura 25 Isoterma de adsorción de una solución de fenol con una concentración de adsorbente de 5[g/L] junto a los modelos de Langmuir y Freundlich.

Otras investigaciones acerca de la adsorción de fenol también obtienen buenos ajustes tanto para el modelo de Langmuir como para el propuesto por Freundlich, es el caso de Achak et al., Banat, Al-bashir et al., Din et al., Das y Biswas quienes trabajaron con cáscara de banana, bentonita (arcilla), carbón activado a partir de cáscara de coco y carbón activado a partir de aserrín de tectona grandis como adsorbente respectivamente (Achak et al., 2009; Banat et al., 2000; Din et al., 2009; Mohanty et al., 2005)

Tabla 7: Parámetros obtenidos para los modelos de Langmuir y Freundlich para una solución de fenol con 5[g/L] de dosis de adsorbente.

Parámetros del modelo	
Langmuir	**Freundlich**
$k_L = 0{,}01\left[\frac{L}{mg}\right]$	$k_F = 0{,}09\left[\frac{mg\ L^{1/n}}{g}\right]$
$Q = 4{,}08\left[\frac{mg}{g}\right]$	$n = 1{,}34[-]$
$R^2 = 0{,}973$	$R^2 = 0{,}970$

.

El hecho de que ambos modelos se ajusten a los valores experimentales obtenidos indicaría que existe posibilidad de formación de monocapa y multicapa sobre la superficie del adsorbente. Este fenómeno puede ser explicado de acuerdo a la naturaleza química de la superficie de la cáscara de banana. La existencia de grupos funcionales activos de distribución no uniforme podría causar diferencias en el nivel energético de los sitios activos disponibles en la superficie de la cáscara de banana afectando así su poder de adsorción. Aquellos sitios activos más energéticos, tienen la tendencia a formar una cobertura en multicapa debido a enlaces químicos, mientras que aquellos sitios activos con un nivel de energía más bajo tenderán a tener una cobertura en monocapa debido a las fuerzas electrostáticas (Achak et al., 2009; Ahmaruzzaman, 2008).

Finalmente si se comparan las capacidades experimentales obtenidas por el fenol y el azul de metileno en las mismas condiciones experimentales (tamaño de partícula entre 0,354[mm]-0,149[mm], concentración de adsorbente de 5[g/L] y 40 [mg/L] de contaminante), la capacidad de adsorción del fenol fue de 1,39 [mg/g], mientras que para el azul de metileno fue de 6,99 [mg/g], es decir, una capacidad de adsorción para el colorante, más de 5 veces superior a la obtenida por el fenol. Esto se puede explicar en primer lugar

por el punto isoeléctrico de la cáscara de banana. El punto isoeléctrico corresponde al pH para el cual la suma de las cargas superficiales de la cáscara se hace cero. En el caso de la cascara de banana este pH es de 2,41 (Palma et al., 2011). Un pH por sobre este valor, polariza la cáscara con una carga negativa, mientras que un pH inferior polariza la cáscara con carga positiva. Si se considera que el pH de la solución de azul de metileno sin ajustar fue de 6,83 en promedio mientras que la de fenol fue de 5,41 en promedio, ambas soluciones al ser puestas en contacto con la cáscara polarizan la misma con carga negativa. Considerando que la molécula de azul de metileno es un colorante catiónico, este sería fuertemente atraído por la carga negativa de la cáscara de banana y por lo tanto removido de la solución.

CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES

La cáscara de banana ha demostrado ser no solo un adsorbente económico y de alta disponibilidad sino que también bastante prometedor para la remoción de compuestos orgánicos. Las principales conclusiones del trabajo realizado se detallan a continuación:

- En el caso del azul de metileno, se determinó que el tiempo de contacto necesario para que el sistema llegue al equilibrio corresponde a 20 [h]. A partir de este tiempo, no existe diferencia estadísticamente significativa en la remoción de colorante con un 95% de certeza (alfa= 0,05), alcanzando un máximo de capacidad de adsorción de 3,11[mg/g].

- Para el fenol, el tiempo para el cual el sistema logró el equilibrio fue de 21 [h], por lo tanto, a partir de ese momento y basado en los intervalos de confianza, no existe diferencia estadísticamente significativa en la capacidad de adsorción del fenol con un 95% de certeza (alfa=0,05). La capacidad de adsorción máxima en las condiciones anteriormente descritas es de 0,86 [mg/g].

- Tanto la cinética obtenida para el azul de metileno como la del fenol fueron mejor representadas por el modelo de pseudo-segundo orden con un coeficiente de correlación de 0,998 y 0,987 para el azul de metileno y fenol respectivamente.

- Para el caso de la remoción de azul de metileno con cáscara de banana, todas las isotermas obtenidas al variar tanto el tamaño de partícula como la concentración de adsorbente coinciden con el tipo S2 de la clasificación cualitativa de Giles. De igual forma, todas fueron mejor representadas por el modelo matemático de Langmuir.

- La isoterma obtenida de la adsorción de fenol concuerda con el tipo S2 de la clasificación de Giles y se ajusta de buena forma tanto al modelo de Langmuir como de Freundlich.

- En el caso de la adsorción de azul de metileno, se obtiene que, incrementar la concentración de adsorbente hasta los 5 [g/L] produce un aumento significativo en el porcentaje de remoción de contaminante, mientras que una concentración adicional a la anteriormente mencionada no afecta significativamente el porcentaje de remoción.

- Para la remoción de azul de metileno se puede concluir que el tamaño de partícula del agente adsorbente si posee impacto en el porcentaje de remoción y capacidad de adsorción evidenciando una relación inversa entre ambas variables.

CAPITULO 5: RECOMENDACIONES

Para futuras investigaciones se recomienda:

- Determinar la influencia del pH en la adsorción de compuestos orgánicos a partir de la determinación del punto isoeléctrico y el punto de carga cero de la cáscara de banana.

- Evaluar la posibilidad de emplear un sistema continuo para la remoción de contaminantes orgánicos con cáscara de banana.

- Determinar la influencia en la capacidad de adsorción y porcentaje de remoción de un pre-tratamiento para la cáscara de banana.

- Evaluar la posibilidad de emplear carbón activado a partir de cáscara de banana para la remoción de contaminantes orgánicos.

BIBLIOGRAFIA

Abdeen, Z., & SG, M. (2013). Study of the adsorption efficiency of an eco-friendly carbohydrate polymer for contaminated aqueous solution by organophosphorus pesticide.

Achak, M., Hafidi, A., Ouazzani, N., Sayadi, S., & Mandi, L. (2009). Low cost biosorbent " banana peel " for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater : Kinetic and equilibrium studies, 166, 117–125. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.036

Agarwal, G. S., Kumar, H., & Chaudhari, S. (2006). Biosorption of aqueous chromium (VI) by Tamarindus indica seeds, 97, 949–956. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.04.030

Ahmaruzzaman, M. (2008). Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. Advances in Colloid and Interface Science, 143(1–2), 48–67. https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.07.002

Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants : a review, 40, 997–1026. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.04.008

Aksu, Z., & Yener, J. (2001). A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents. WasteManage.

Ali, I., Aboul-Enein, & Chiral. (2004). Pollutants: Distribution, Toxicity and Analysis by

Chromatography and Capillary Electrophoresis. John Wiley & Sons, Chichester.

Ali, I., Asim, M., & Khan, T. A. (2012). Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. Journal of Environmental Management, 113, 170–183. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.028

Anastopoulos, I., & Kyzas, G. Z. (2014). Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature. Journal of Molecular Liquids, 200(PB), 381–389. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.11.006

Anhwange, B., Ugye, T., & TD, N. (2008). Chemical composition of Musa sapientum (banana) peels.

Annadural, G., Juang, R. S., & Lee, D. J. (2002). Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. Water Science and Technology, 47(1), 185–190. https://doi.org/01/2003; 47(1):185-90.

Anwar, J., Shafique, U., Waheed-uz-Zaman, Salman, M., Dar, A., & Anwar, S. (2010). Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana. Bioresource Technology, 101(6), 1752–1755. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.021

Arunakumara, K., Walpola, B. C., & Yoon, M.-H. (2013). Banana Peel: A Green Solution for Metal Removal from Contaminated Waters. Korean Journal of Environmental Agriculture, 32(2), 108–116. https://doi.org/10.5338/KJEA.2013.32.2.108

B. J. Li, H. Q. C. and G. Y. (2011). Journal of Materials Chemistry, 13765–13768.

Banat, F. A., Al-bashir, B., Al-asheh, S., & Hayajneh, O. (2000). Adsorption of phenol by bentonite, 107, 391–398.

Banat, I. ., Nigam, P., Singh, D., & Marchant, R. (1996). Microbial decolouriza- tion of textile-dye containing effluents: a review. Bioresour Technol.

Barka, N., Abdennouri, M., & Makhfouk, M. E. L. (2011). Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on Scolymus hispanicus L.: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 42(2), 320–326. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.07.004

Barrios-Ziolo, L. F., Gaviria-Restrepo, L. F., Agudelo, E. A., & Cardona-Gallo, S. A. (2015). Technologies for the removal of dyes and pigments present in wastewater. A review. DYNA.

Baysal, Z., Çinar, E., Bulut, Y., Alkan, H., & Dogru, M. (2009). Equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of Pb(II) onto Candida albicans biomass. Journal of Hazardous Materials, 161(1), 62–67. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.122

Bean, E. ., Campbell, S. ., & Anspach, F. . (1964). Zeta Potential measurements in the control of coagulation chemical doses. Journal of American Water Works Association.

Bhattacharya, K. G., & Sharma, A. (2005). Kinetics and thermodynamics of Methylene

Blue adsorption on Neem (Azadirachta indica) leaf powder. Dyes and Pigments, 65(1), 51–59. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.06.016

Bhusari, V., Group, R., & Bhusari, V. (2014). Removal of Colour (dyes) from textile effluent by adsorption using Orange and Banana peel, (May).

Boumediene[1], M., Benaïssa, H., George, B., Molina, S., & Merlin, A. (2015). Characterization of two cellulosic waste materials (orange and almond peels) and their use for the removal of methylene blue from aqueous solutions. Maderas. Ciencia Y Tecnología, 17(ahead), 0–0. https://doi.org/10.4067/S0718-221X2015005000008

Burkhard, L. ., & Lukazewycz, M. . (2008). Toxicity equivalency values for polychlorinated biphenyl mixtures.

Centro de microdatos, F. de economía y negocios. U. de C. (2012). Encuesta Nacional de Consumo Alimentario.

CIRAD. (2009). La Recherche Agronomique Pour Le Developpement. Retrieved from http://www.cirad.fr/

Clarke, E., & Anliker, R. (1980). Organic dyes and pigments. In: Handbook of environmental chemistry, anthropogenic compounds. New York: Springer-Verlag, 181–215.

Clive, T. (2000). Persistent Organic Pollutants: Are we close to a solution? Canadian Arctic Resources Committee, 26.

Damià, B. (2005). Emerging Organic Pollutants in Waste Waters and Sludge. Springer.

Din, A. T. M., Hameed, B. H., & Ahmad, A. L. (2009). Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell, 161, 1522–1529. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.009

Domínguez, G., Hernández-huesca, R., & Aguilar-armenta, G. (2010). Isosteric Heats of Adsorption of N 2 O and NO on Natural Zeolites, 54(2), 111–116.

Donohue, M. D. U., & Aranovich, G. L. (1998). Classification of Gibbs adsorption isotherms, 137–152.

Dotto, G. L., Costa, J. A. V, & Pinto, L. A. A. (2013). Kinetic studies on the biosorption of phenol by nanoparticles from Spirulina sp. LEB 18. Journal of Environmental Chemical Engineering, 1(4), 1137–1143. https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.029

EPA. (1992). Environmental Protection Agency. Retrieved from nepis.epa.gov

Fabbri, D., Prevot, A. B., & Pramauro, E. (2006). Effect of surfactant microstructures on photocatalytic degradation of phenol and chlorophenols, 62, 21–27. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.06.011

Fahrasmane, L. (2009). Bananas , raw materials for making processed food products. Trends in Food Science & Technology, 20(2), 78–91. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.10.003

Febrianto, J., Natasia, A., Sunarso, J., Ju, Y., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent : A summary of recent studies, 162, 616–645. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042

Fong, M. (2014). Treatment and decolorization of biologically treated Palm Oil Mill Ef fl uent (POME) using banana peel as novel biosorbent, 132, 237–249. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.11.031

Fu, Y., & Viraraghavan. (2001). Fungal decolourization of wastewaters: a review. Bioresour Technol.

Giles, C. H. (1974). A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. Journal of Colloid and Interface Science, 47(3).

Gupta, V. ., Ali, I., Saleh, T. ., Nayak, A., & Agarwal, S. (2012). Chemical treatment technologies for waste-water recycling,.

Hameed, B. H., & Rahman, A. A. (2008). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. Journal of Hazardous Materials, 160(2–3), 576–581. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.028

Harrad, S. (2001). Persistent Organic Pollutants Enviromental Behaivour and Pathways for Human Exposure. Kluwer Academic Publishers.

Herrera, A. M. (2016). Removal of textile dyes and metallic ions using polyelectrolytes and macroelectrolytes containing sulfonic acid groups, 177. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.004

Hinz, C. (2001). Description of sorption data with isotherm equations.

Ho, Y. S. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. Scientometrics, 59(1), 171–177. https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf

Ho, Y. S., & Fellow, G. M. (1998). KINETIC MODELS FOR THE SORPTION OF DYE FROM AQUEOUS SOLUTION BY WOOD, 76(May).

Hossain, M. a, Ngo, H. H., Guo, W. S., & Nguyen, T. V. (2012). Removal of copper from water by adsorption onto banana peel as bioadsorbent. International Journal of GEOMATE, 2(2), 227–234.

Instituto de promoción de exportaciones e importaciones. (2016). ANÁLISIS SECTORIAL BANANA.

IUPAC. (1997). No Title.

J Rouquerol, F Rouquerol, P Llewellyn, G. M. (2013). Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications.

Kaewsarn, P., Saikaew, W., & Wongcharee, S. (2008). Dried Biosorbent Derived from

Banana Peel : A Potential Biosorbent for Removal of Cadmium Ions from Aqueous Solution. The 18th Thailand Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference, 1–7.

Kannan, N., & Sundaram, M. M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. Dyes and Pigments, 51(1), 25–40. https://doi.org/10.1016/S0143-7208(01)00056-0

Karthikeyan, S., Balasubramanian, R., & Iyer, C. S. P. (2007). Evaluation of the marine algae Ulva fasciata and Sargassum sp. for the biosorption of Cu(II) from aqueous solutions. Bioresource Technology, 98(2), 452–455. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.01.010

Kumar, K. V., & Porkodi, K. (2007). Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using Paspalum notatum. Journal of Hazardous Materials, 146(1–2), 214–226. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.010

Kuyucak, N., & Volesky, B. (1989). Accumulation of cobalt by marine alga. Biotechnology and Bioengineering, 33(7), 809–814. https://doi.org/10.1002/bit.260330703

Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances.

Liakou, S., Pavlou, S., & Lyberatos, G. (1997). Ozonation of azo dyes. Water Sci Technol. Sci Technol.

Limousin, G. (2007). Sorption isotherms : A review on physical bases , modeling and

measurement, 22, 249–275. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010

Liu, C., Hao, H., Guo, W., & Tung, K. (2012). Bioresource Technology Optimal conditions for preparation of banana peels , sugarcane bagasse and watermelon rind in removing copper from water. Bioresource Technology, 119, 349–354. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.004

Markovi, S., Stankovi??, A., Lopi, Z., Lazarevi S., Stojanovi, M., & Uskokovi, D. (2015). Application of raw peach shell particles for removal of methylene blue. Journal of Environmental Chemical Engineering, 3(2), 716–724. https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.04.002

Memon, J. R., Memon, S. Q., Bhanger, M. I., El-turki, A., Hallam, K. R., & Allen, G. C. (2009). Colloids and Surfaces B : Biointerfaces Banana peel : A green and economical sorbent for the selective removal of Cr (VI) from industrial wastewater, 70, 232–237. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2008.12.032

Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. (2000). Manual del Exportador de Frutas, Hortalizas y Tubérculos. Retrieved from interletras.com/manualCCI/Frutas/PLATANO/platano02.htm.

Ministerio del Medio Ambiente, G. de C. (2004). Reglamento Sanitario sobre manejo de residuos peligrosos.

Mishra, G., & Tripathy, M. (1993). A critical review of the treatment for de- colourization of textile effluent. Colourage.

Mohanty, K., Das, D., & Biswas, M. N. (2005). Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from Tectona grandis sawdust by ZnCl2 activation. Chemical Engineering Journal, 115(1–2), 121–131. https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.09.016

Moreno-piraján, J. C., Giraldo, L., & Gonzalez, J. F. (2011). Adsorción de fenol en soluciones acuosas empleando monolitos de carbón activado de cáscara de coco: isotermas y cinéticas de adsorción. Afinidad, LXVIII, 290–295.

Mota, R. V, Lajolo, F. M., Ciacco, C., Cordenunsi, B. R., & Brazil, S. P. (2000). Composition and Functional Properties of Banana Flour from Different Varieties, 28(1994), 63–68.

Moubarak, F., Atmani, R., Maghri, I., ELkouali, M., Talbi, M., Bouamrani, M. L., … Kenz, A. (2014). Elimination of Methylene Blue Dye with NaturalAdsorbent « Banana Peels Powder ». Global Journal of Science Frontier Research: B Chemistry, 14(1). Retrieved from http://journalofscience.org/index.php/GJSFR/article/view/1077

Nasreen, A., Muhammad, I., Iqbal, Z. S., & Javed, I. (2008). Biosorption characteristics of unicellular green alga Chlorella sorokiniana immobilized in loofa sponge for removal of Cr (III), 20, 231–239.

Navarro, A. E., Portales, R. F., Sun-Kou, M. R., & Llanos, B. P. (2008). Effect of pH on phenol biosorption by marine seaweeds. Journal of Hazardous Materials, 156(1–3), 405–411. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.039

Noort, P. C. M. V. A. N., Parsons, J. R., & Govers, H. A. J. (1997). Temperature Dependence of Slow Adsorption and Desorption Kinetics of Organic Compounds in Sediments, 31(2), 454–460.

ODEPA. (2017). Avance por producto- país de exportaciones e importaciones. Retrieved from http://www.odepa.cl

Palma, C., Contreras, E., Urra, J., & Martínez, M. J. (2011). Eco-friendly technologies based on banana peel use for the decolourization of the dyeing process wastewater. Waste and Biomass Valorization, 2(1), 77–86. https://doi.org/10.1007/s12649-010-9052-4

Pamukoglu, M. Y., & Kargi, F. (2007). Effects of operating parameters on kinetics of copper (II) ion biosorption onto pre-treated powdered waste sludge (PWS), 42, 76–82. https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2007.08.004

Park, D., Yun, Y.-S., & Park, J. M. (2010). The past, present, and future trends of biosorption. Biotechnology and Bioprocess Engineering, 15(1), 86–102. https://doi.org/10.1007/s12257-009-0199-4

Pavan, F. A., Lima, E. C., Dias, S. L. P., & Mazzocato, A. C. (2008). Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. Journal of Hazardous Materials, 150(3), 703–712. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.023

Peláez-Cid, A.-A., Herrera-González, A.-M., Salazar-Villanueva, M., & Bautista-Hernández, A. (2016). Elimination of textile dyes using activated carbons prepared

from vegetable residues and their characterization. Journal of Environmental Management, 181, 269–278. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.026

Pérez Marín, A. B., Aguilar, M. I., Meseguer, V. F., Ortuño, J. F., Sáez, J., & Lloréns, M. (2009). Biosorption of chromium (III) by orange (Citrus cinensis) waste: Batch and continuous studies. Chemical Engineering Journal, 155(1–2), 199–206. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.07.034

Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., & Zhang, Q. (2009). Critical review in adsorption kinetic models *, 10(5), 716–724. https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524

Rashed, M. N. (2013a). Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater. Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment, 167–194. https://doi.org/10.5772/54048

Rashed, M. N. (2013b). Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater. Adsorption Journal Of The International Adsorption Society, 28. https://doi.org/10.5772/54048

Reinhard, M. (1997). Effects of Temperature on Trichloroethylene Desorption from Silica Gel and Natural Sediments . 2 ., 31(3), 697–703.

Robinson, T., Mcmullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treat- ment technologies with a proposed alternative. Bioresour Technol.

Romero, J. (2002). Efecto antagónico de C. rugosa sobre microorganismos contaminantes de la uchuva nativa (Physalis peruviana). Microbiología industrial.

Rožič, M., Senji, I. R. A., & Miljanić, S. (2014). Methylene Blue Sorption Characterisation Onto Orange and Lemon Peels, 4, 97–110.

Sarasa, J., Roche, M., Ormad, M., Gimeno, E., Puig, A., & Ovelleiro, J. (1997). Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation. Water Res.

Taylor, P., Javed, M. A., Bhatti, H. N., Hanif, M. A., & Nadeem, R. (n.d.). Separation Science and Technology Kinetic and Equilibrium Modeling of Pb (II) and Co (II) Sorption onto Rose Waste Biomass Kinetic and Equilibrium Modeling of Pb (II), (May 2012), 37–41. https://doi.org/10.1080/01496390701710794

Thawornchaisit, U., & Pakulanon, K. (2007). Application of dried sewage sludge as phenol biosorbent, 98(November 2005), 140–144. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.11.004

Thomas, J.M, Thomas, W. . (1967). Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis.

Union, I., Pure, O. F., & Chemistry, A. (1985). International union of pure commission on colloid and surface chemistry including catalysis * reporting physisorption data for gas / solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, 57(4), 603–619.

United States Environmental Protection Agency, W. (1985). Technical Support Document for Water Quality Based Toxics Control.

Vaghetti, J. C. P., Lima, E. C., Royer, B., da Cunha, B. M., Cardoso, N. F., Brasil, J. L., & Dias, S. L. P. (2009). Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials, 162(1), 270–280. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.039

Volesky, B. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century. Hydrometallurgy, 59(2–3), 203–216. https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00160-2

Walker, G., & Weatherley, L. (1997). Adsorption of acid dyes onto gra- nular activated carbon in fixed beds. Water Res.

Wang, J., & Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. Biotechnology Advances, 27(2), 195–226. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.002

Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M., & Upatham, E. S. (2003). Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (Spirodela polyrrhiza). Environmental Pollution, 125(3), 385–392. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(03)00107-6

Xiaomin, L., Yanru, T., Zhexian, X., Yinghui, L., & Fang, L. (2007). Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd2+ from aqueous

solution. Sep. Purif. Technol, 55.

Zhang, Y., Jin, Y., Lü, Q.-F., & Cheng, X. (2014). Removal of Copper Ions and Methylene Blue from Aqueous Solution Using Chemically Modified Mixed Hardwoods Powder as a Biosorbent. Industrial & Engineering Chemistry Research, 53(11), 4247–4253. https://doi.org/10.1021/ie402370d

Zhao, S., & Zhou, T. (2016). Biosorption of methylene blue from wastewater by an extraction residue of Salvia miltiorrhiza Bge. Bioresource Technology, 219, 330–337. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.121

Zollinger, H. (1987). Azo dyes and pigments. Colour chemistry-synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments. New York: VCH.

ANEXOS

ANEXO 1: FOTOGRAFÍAS METODOLOGÍA DE TRABAJO

Figura 26: Cáscara de banana fresca trozada.

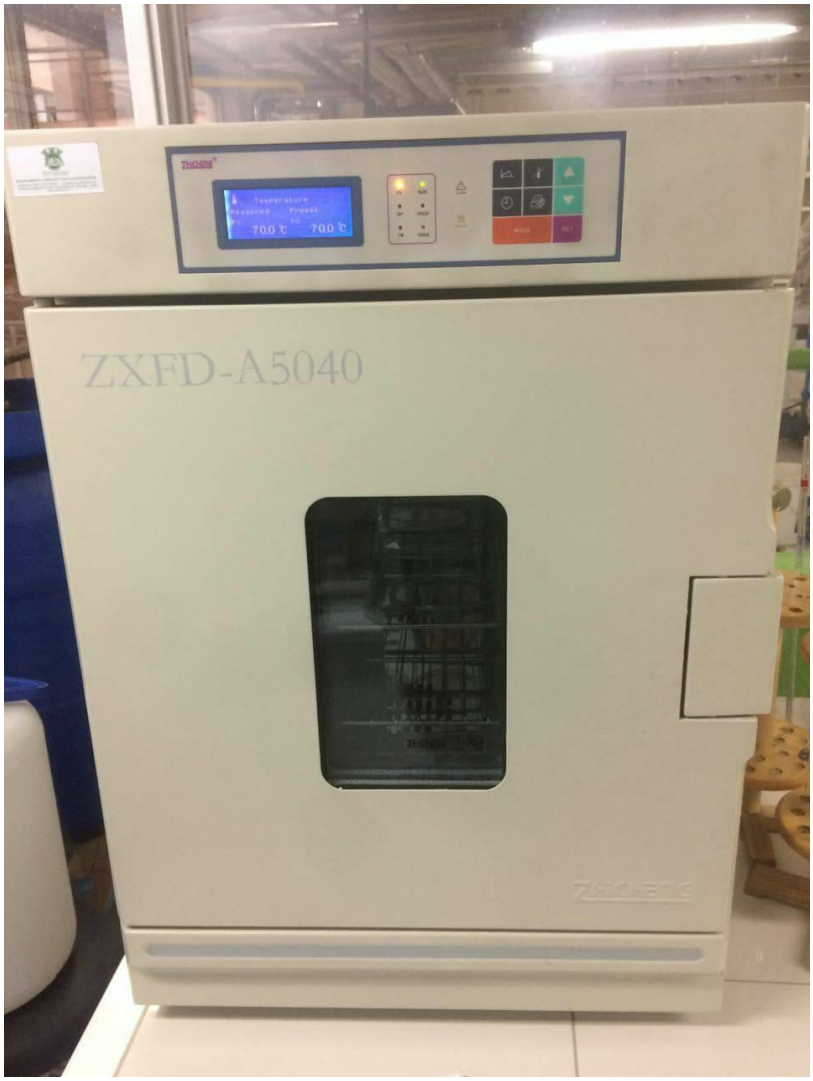


Figura 27: Estufa de aire forzado marca ZHICHENG modelo ZXRD/ZXFD.

Figura 28: Cáscara de banana seca.

Figura 29: Procesadora de alimentos marca Moulinex, modelo La Moulinex XXL.

Figura 30: Tamizadora analítica marca Ortoalresa modelo OASS203.

Figura 31: Shaker marca Dragon Laboratory Instruments Limited con muestras .

Figura 32: Bomba de vacio marca Gemmy Industrial Corp.

Figura 33: Espectrofotómetro UV-VIS marca Mecasys modelo OPTIMAZEN POP.

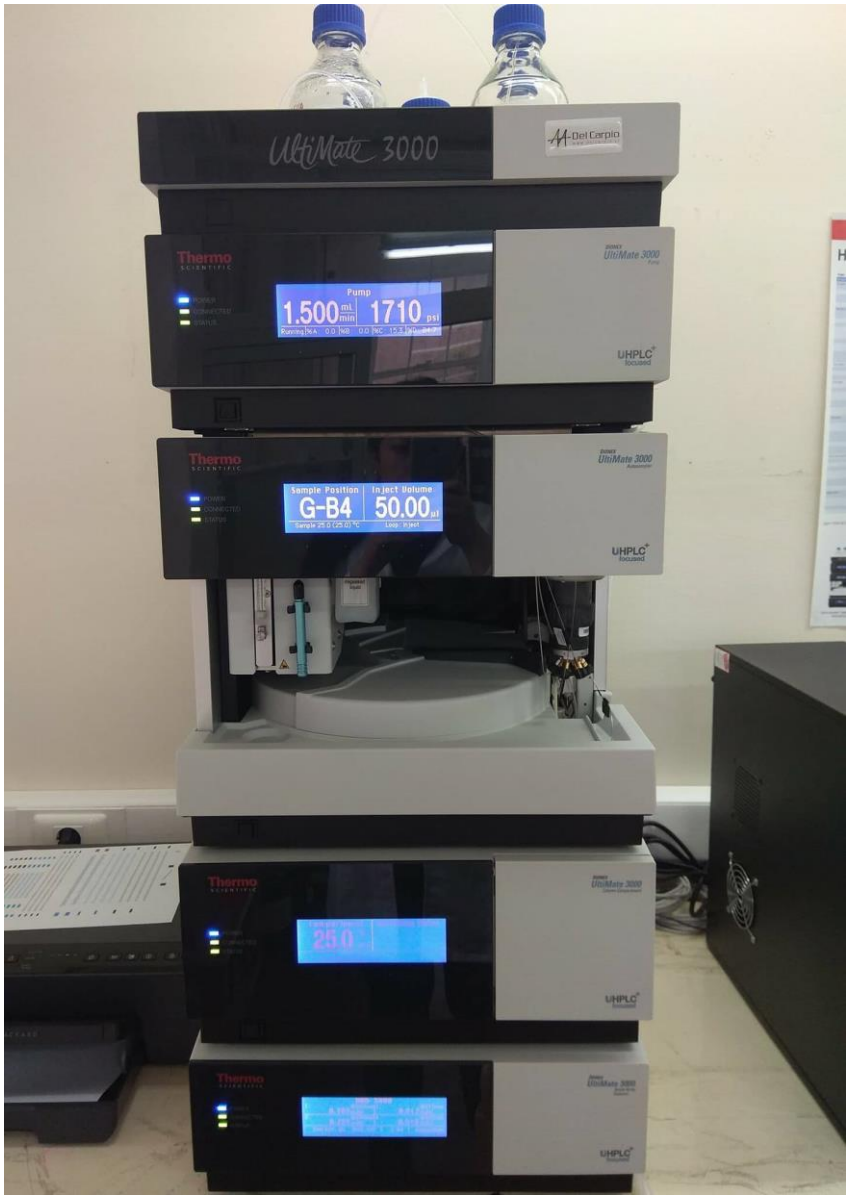


Figura 34: Cromatógrafo de líquidos de alta eficiencia marca Thermo Fisher Scientific, modelo UltiMate 3000.

ANEXO 2: TABLA S DE DATOS

Tabla 8: Datos de la concentración de colorante en el equilibrio Ce [mg/L] y de la capacidad de adsorción Qe [mg/g] para una concentración de 2,5 [g/L] de cáscara de banana.

Concentración inicial [mg/L]	Concentración de equilibrio 1 [mg/L]	Concentración de equilibrio 2 [mg/L]	Capacidad de adsorción 1 [mg/g]	Capacidad de adsorción 2 [mg/g]
10	4,59	4,75	2,16	2,09
20	9,14	10,27	4,34	3,89
30	10,17	10,90	7,93	7,64
40	15,35	16,19	9,86	9,53
50	21,76	22,59	11,29	10,96

Tabla 9: Datos de la concentración de colorante en el equilibrio Ce [mg/L] y de la capacidad de adsorción Qe [mg/g] para una concentración de 5 [g/L] de cáscara de banana.

Concentración inicial [mg/L]	Concentración de equilibrio 1 [mg/L]	Concentración de equilibrio 2 [mg/L]	Capacidad de adsorción 1 [mg/g]	Capacidad de adsorción 2 [mg/g]
10	2,07	2,65	1,59	1,47
20	4,45	4,79	3,11	3,04
30	5,53	6,01	4,89	4,79
40	8,07	7,29	6,39	6,54
50	12,86	11,69	7,43	7,66

Tabla 10: Datos de la concentración de colorante en el equilibrio Ce [mg/L] y de la capacidad de adsorción Qe [mg/g] para una concentración de 10 [g/L] de cáscara de banana.

Concentración inicial [mg/L]	Concentración de equilibrio 1 [mg/L]	Concentración de equilibrio 2 [mg/L]	Capacidad de adsorción 1 [mg/g]	Capacidad de adsorción 2 [mg/g]
10	2,44	3,52	0,76	0,65
20	7,87	7,14	1,21	1,29
30	9,58	8,99	2,04	2,10
40	13,69	11,69	2,63	2,83
50	17,95	16,04	3,20	3,39

Tabla 11: Tabla 9: Datos de la concentración de colorante en el equilibrio Ce [mg/L] y de la capacidad de adsorción Qe [mg/g] para una concentración de 5 [g/L] de cáscara de banana

Concentración inicial [mg/L]	Concentración de equilibrio 1 [mg/L]	Concentración de equilibrio 2 [mg/L]	Capacidad de adsorción promedio [mg/g]
10	7,82	7,82	0,43
20	16,37	16,42	0,72
30	25,02	25,02	0,99
40	33,02	33,00	1,39
50	42,64	42,65	1,47