UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL

SANTIAGO – CHILE

"ESTUDIO DEL POTENCIAL USO DE RESIDUOS DE PALTA COMO AGENTE ADSORBENTE"

PEDRO PABLO ANDRÉS ROMERO RECABAL

MEMORIA DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

PROFESOR GUÍA

MARÍA PAZ DOMÍNGUEZ DOMÍNGUEZ

CORREFERENTE

NÉSTOR ESCALONA BURGOS

Jueves 27 de julio de 2017

Agradecimientos

Agradezco a mi familia, quienes siempre me apoyaron y motivaron a lograr este objetivo.

Agradezco a los amigos que siempre me acompañaron de diversas maneras durante estos años.

Agradezco al departamento de ingeniería química y ambiental puesto que gracias a sus docentes y apoyo académico logré salir adelante.

Finalmente, agradezco a todos los que fueron parte de cualquier manera de este proceso que hoy llega a su finalización.

Índice

Agradecimientos 3

Índice 4

Índice de figuras 6

Índice de tablas 7

Resumen ejecutivo 8

Introducción 10

Objetivo 12

Antecedentes 13

Contaminación hídrica 13

Contaminación por colorantes 14

Azul de metileno 15

Métodos de remoción de azul de metileno 17

Filtración 17

Intercambio iónico 17

Oxidación 17

(Bio)Adsorción 17

Palta como agente adsorbente 17

Mercado de palta 20

Adsorción 21

Equilibrio en la adsorción de gases 23

Isoterma Tipo I 24

Isoterma tipo II 28

Isoterma tipo III 30

Equilibrio en la adsorción de líquidos 31

Clasificación de Giles 33

Adsorción utilizando biomasa 35

Bio-acumulación 35

Bio-adsorción 35

Estado del arte 38

Metodología 40

Preparación solución madre 40

Relación absorbancia v/s concentración 40

Preparación del agente adsorbente 41
Determinación de la cinética 42
Determinación de las isotermas 43
Variación de cantidad y tipo de adsorbente 44
Variación en el pH inicial 45

Resultados y análisis ***46***

Relación absorbancia v/s concentración **46**

Cinética del fenómeno **47**

Determinación de las isotermas **48**

Efecto de la cantidad y tipo de adsorbente **50**
0,25 g/L de cuesco de palta molida 50
0,75 g/L de cuesco de palta molida 52
0,50 g/L de cuesco de palta molido y carbonizado 53
Efecto de la concentración de agente adsorbente 54
Efecto del agente adsorbente 56

Variación en el pH inicial **58**

Pre-factibilidad y proyecciones ***61***

Conclusiones ***63***

Bibliografía ***64***

Anexos ***69***

Equipos utilizados **69**
Procesadora de alimentos 69
Horno de calcinación 69
Espectrofotómetro 70
Shaker 71
pH-metro 71
Equipo filtración 72

Resultados obtenidos **73**

Índice de figuras

Figura 1: Fórmula química del azul de metileno. 15
Figura 2: Pictogramas del GHS correspondientes al azul de metileno. 16
Figura 3: Composición química del cuesco de palta. 18
Figura 4: Evolución de la producción de palta en Chile. 20
Figura 5: Representación gráfica del proceso de adsorción. 21
Figura 6: Diagrama ilustrativo de la isoterma tipo I. 24
Figura 7: Ejemplo de linealización de isoterma de Freundlich. 25
Figura 8: Representación gráfica de la teoría propuesta por Polanyi. 29
Figura 9: Posibles isotermas obtenibles en la de adsorción de líquidos. 32
Figura 10: Clasificación de las isotermas presentada por Charles Giles. 34
Figura 11: Curva de calibración de azul de metileno. 46
Figura 12: Resultados obtenidos del estudio de la cinética. 47
Figura 13: Resultados obtenidos utilizando una concentración de 0,50 g/L de cuesco de palta. 49
Figura 14: Resultados obtenidos utilizando una concentración de 0,25 g/L de cuesco de palta. 51
Figura 15: Resultados obtenidos utilizando una concentración de 0,75 g/L de cuesco de palta. 52
Figura 16: Resultados obtenidos utilizando una concentración de 0,50 g/L de cuesco de palta carbonizado. 53
Figura 17: Comparación de la remoción de las 3 concentraciones utilizadas de cuesco de palta molido como agente adsorbente. 55
Figura 18: Comparación de la remoción entre la misma concentración de distintos agentes adsorbentes. ... 56
Figura 19: Comparación de porcentaje de remoción entre agentes adsorbentes. 57
Figura 20: Resultados obtenidos al variar el pH inicial de la solución de azul de metileno. 59
Figura 21: Detalle del folleto de la procesadora de alimentos utilizada. 69
Figura 22: (Izquierda) Vista del horno completo. (Centro) Vista de la abertura del horno con los cuescos de palta dentro. (Derecha) Vista de la abertura del horno con el aislante. 70
Figura 23: Imagen de referencia del OPTIZEN POP. 70
Figura 24: Imagen de referencia del shaker usado. 71
Figura 25: Imagen referencial de pH-metro utilizado. 71
Figura 26: Sistema de filtración en uso. 72

Índice de tablas

Tabla 1: Resumen de los resultados al ajustar las isotermas obtenidas experimentalmente. 9
Tabla 2: Calidad del agua antes y después de ser utilizada por una empresa textil. 14
Tabla 3: Resumen del decreto 90, con respecto al azul de metileno. 16
Tabla 4: Composición porcentual de compuestos inorgánicos en el cuesco de palta. 18
Tabla 5: Cantidad de grupos funcionales en la superficie del cuesco de palta. 18
Tabla 6: Resultados obtenidos con cuesco de palta como agente adsorbente. 19
Tabla 7: Resultados de adsorción de metales pesados usando residuos agrícolas como agente adsorbente. 36
Tabla 8: Resultados de adsorción de azul de metileno (BB9) y rodamina B (RhB) usando residuos agrícolas. 37
Tabla 9: Resultados obtenidos en el análisis de cinética. 48
Tabla 10: Resultados obtenidos con los ajustes de Freundlich y Langmuir para la concentración de 0,50 g/L. 50
Tabla 11: Resultados obtenidos con los ajustes de Freundlich y Langmuir para la concentración de 0,25 g/L. 51
Tabla 12: Resultados obtenidos con los ajustes de Freundlich y Langmuir para la concentración de 0,75 g/L. 53
Tabla 13: Resultados obtenidos con los ajustes de Freundlich y Langmuir para la concentración de 0,50 g/L de cuesco de palta carbonizado. 54
Tabla 14: Resultados obtenidos con distintas concentraciones de cuesco de palta molido. 56
Tabla 15: Resultados obtenidos con cuesco de palta molido y con carbón. 57
Tabla 16: Comparación del resultado obtenido con otros agentes adsorbentes. 58
Tabla 17: Resumen de los resultados obtenidos experimentalmente que cumplen con el decreto 90. 61
Tabla 18: Resultados obtenidos para modelar la curva de absorción versus concentración. 73
Tabla 19: Valores obtenidos para determinar la cinética del proceso. 73
Tabla 20: Datos obtenidos utilizando 0,50 g/L de cuesco de palta como agente adsorbente. 74
Tabla 21: Datos obtenidos utilizando 0,25 g/L de cuesco de palta como agente adsorbente. 74
Tabla 22: Datos obtenidos utilizando 0,75 g/L de cuesco de palta como agente adsorbente. 75
Tabla 23: Datos obtenidos utilizando 0,50 g/L de cuesco de palta carbonizado como agente adsorbente. 75
Tabla 24: Datos obtenidos al variar el pH inicial de la solución. 76

Resumen ejecutivo

El problema de la contaminación hídrica en el planeta ha estado presente desde siempre, pero en los últimos años la sociedad ha tomado conciencia de ella y ha comenzado a buscar diferentes maneras de combatirla. La manera más directa, consiste en la eliminación total de emisiones contaminantes. Esto no es factible, puesto que todos los procesos producen sub-productos y desechos. Por esta razón, es necesario encontrar el método más eficiente para extraer los agentes contaminantes del agua utilizada antes de eliminarla en cuerpos lacustres, fluviales o marítimos.

Debido a las múltiples fuentes de contaminación existentes, es que se deben tener diversas técnicas para combatirlas. Como ejemplos se pueden mencionar: el tratamiento de aguas servidas utiliza tratamientos físicos, químicos y biológicos (Wang et al., 2017), en un derrame de petróleo se pueden utilizar micro-organismos en una técnica llamada bio-remediación (Crisa et al., 2016), y una de los procedimientos más aceptados y eficientes para retirar el color de una corriente de agua, corresponde al fenómeno de la adsorción (Anjaneyulu, Chary, & Suman Raj, 2005).

Adsorción es el proceso de separación en el cual moléculas difunden hacia una superficie sólida. Aquí son retenidas por fuerzas intermoleculares débiles (Seader, Henley, & Roper, 2011). Para descontaminar el agua, se requiere que el agente adsorbente sea sumergido en el líquido. La efectividad en la remoción por adsorción se ve directamente afectada por la relación existente entre las fuerzas intermoleculares presentes en la superficie del agente adsorbente y el agente contaminante (Dabrowski, 2001). Por lo anterior, es que este trabajo de titulación busca estudiar la capacidad adsorbente del cuesco de palta en soluciones acuosas de azul de metileno.

Para lograr este objetivo es que se estudian las isotermas de Freundlich, Langmuir, la clasificación de Giles y se determina la cinética del proceso. Además, se analiza el efecto que tiene el cambio de pH en la solución, se estudia el cambio que provoca usar una cantidad diferente de material adsorbente y el efecto que conlleva la carbonización de la biomasa.

En la Tabla 1 se puede observar el resumen de los resultados obtenidos. En las dos últimas columnas (de izquierda a derecha), se presenta la concentración de equilibrio obtenida menor a 10 mg/L, la cual corresponde al límite chileno de emisión de azul de metileno (Ministerio Secretaria General de la República, 2001) y la concentración inicial de la cual proviene. Este resultado muestra que, sin hacer los análisis económicos necesarios, conviene utilizar una concentración de

0,75 g/L de cuesco de palta sin carbonizar para limpiar las corrientes de agua requeridas.

Tabla 1: Resumen de los resultados al ajustar las isotermas obtenidas experimentalmente.

Agente Adsorbente	Freundlich		Langmuir		Giles	*Conc. Inicial*	*Conc. Equilibrio*
Palta 0,25 g/L	k_F 25,673	n 6,218	$q_{máx}$ 45,275	k_L 0,788	L2	15 mg/L	4,88±0,85 mg/L
Palta 0,50 g/L	k_F 15,002	n 4,570	$q_{máx}$ 31,081	k_L 0,674	L2	20 mg/L	6,83±1,10 mg/L
Palta 0,75 g/L	k_F 9,057	n 2,222	$q_{máx}$ 39,308	k_L 0,210	L2	25 mg/L	7,07±1,22 mg/L
Carbón 0,50 g/L	k_F 16,288	n 3,789	$q_{máx}$ 32,914	k_L 0,961	L2	20 mg/L	5,12±0,37 mg/L

En el año 2016 se estima que en el país se produjeron más de 34 mil toneladas de palta (Oficina de Estudios y Política Agraria, [ODEPA], 2016). Por lo que, alrededor de 1,7 miles de toneladas corresponden al cuesco de esta fruta (María P Elizalde-González, Mattusch, Peláez-Cid, & Wennrich, 2007), el cual, actualmente no tiene uso alguno, a escala industrial. La solución sugerida por este estudio, permitiría a una empresa textil pequeña que trata 1 tonelada de fibra diariamente, reducir sus emisiones de azul de metileno. Para esto, se utilizarían, aproximadamente, 16,5 toneladas de cuesco de palta al año, cantidad que representa menos del 1% del total producido por el país, asegurando de esta manera la existencia de la materia prima.

Introducción

El exponencial incremento en el crecimiento de la población humana, la constante urbanización en el planeta, en conjunto con el uso sin criterio del agua y la alta necesidad de irrigación de la mayoría de los cultivos utilizados como base alimenticia, son algunos de los puntos que han hecho surgir la necesidad de crear conciencia sobre la latente posibilidad de que se acaben las reservas de agua dulce utilizable por la humanidad (World Health Organization, [WHO], 2011).

Por esta razón, científicos a lo largo de los años han buscado la forma de poder re-utilizar el recurso hídrico. Esto conlleva a desarrollar técnicas para remover los agentes contaminantes que han sido agregados al agua. Entre estas técnicas destacan procesos físicos simples, como la filtración o la decantación; o procesos químicos, como la cloración o el uso de algún otro agente desinfectante (WHO, 2011).

Un proceso de limpieza de aguas que tiene altos índices de remoción de agentes contaminantes, es la adsorción. Fenómeno que consiste en la extracción de las moléculas contaminantes de la solución a través de un agente adsorbente, el cual retira estos corpúsculos al ser adsorbidos en su superficie. Debido a la naturaleza del proceso, la selección del agente adsorbente debe ser específica para el tipo de contaminante a remover (Seader et al., 2011).

Existen múltiples tipos de agentes adsorbentes, entre los cuales destacan las zeolitas, el gel de sílice, polímeros sintéticos, algas, bacterias, desechos agrícolas y carbones activados derivados de estos (Geankoplis, 1998). Algunos de estos agentes son abundantes y no tienen un gran costo de adquisición o dificultades en su operación y manipulación. Sin embargo, otros pueden tener un alto costo de compra y requerir condiciones específicas para alcanzar un rendimiento de remoción cercano al óptimo documentado (Geankoplis, 1998). Es por esta razón, que en este documento se estudiará la capacidad adsorbente del cuesco de palta en soluciones acuosas; para lo cual se medirá su eficiencia en la remoción de azul de metileno, uno de los colorantes bases en la industria textil.

Chile es el tercer mayor productor de palta a nivel mundial. Aporta un 7,2 % del total, lo que corresponde a US$261000000 (The Observatory of Economic Complexity, [TOEC], 2016). Los datos entregados por la Oficina de Estudio y Políticas Agrarias, muestran un constante crecimiento en la producción nacional de palta, superando las 34 millones de toneladas el año 2016, por lo que se estima que este mercado siga su tendencia de crecimiento (ODEPA, 2016). Alrededor de un 50 % de la producción es consumida por el mercado interno (ODEPA, 2016). Se estima que de la total palta, su cuesco corresponde a un 10% (María P

Elizalde-González et al., 2007). El cuesco es un desecho sin utilización a escala industrial. Es utilizada en algunos remedios caseros, los cuales no cuentan con verificación científica (Dabas, Shegog, Ziegler, & Lambert, 2017). Una oportunidad que merece ser analizada, es la valorización de este desecho y su transformación en un insumo utilizado en el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes, como azul de metileno.

Objetivo

El objetivo principal de este trabajo es estudiar la capacidad de adsorción del colorante azul de metileno, utilizando como agente adsorbente cuescos de palta molido, con y sin carbonizar. Para lograr cumplir este objetivo, y responder a las interrogantes derivadas de este tema, es que se plantean los siguientes objetivos secundarios:

- Comprobar el efecto de la concentración de agente adsorbente.
- Determinar el efecto del pH inicial en la solución a adsorber.
- Estudiar la pre-factibilidad del uso de esta bio-masa en la remoción de colorantes y así, poder otorgarle un valor agregado, al hasta hoy, desecho de la industria de la palta.

Antecedentes

Contaminación hídrica

El concepto de contaminación hídrica puede definirse como agua que ha visto su composición o estado modificado, luego de haber sido utilizada de manera directa o indirecta por el hombre; causando que su uso, sin previo tratamiento, se transforme en un potencial riesgo para la salud y/o bienestar de animales, vegetales o el medio ambiente en general (WHO, 2011).

La contaminación puede deberse a distintas causas, entre las cuales se encuentran:

- La utilización de agua como fluido refrigerante en cualquier tipo de proceso industrial o no, lo cual aumentaría la temperatura natural del efluente (WHO, 2011).
- La percolación de fluidos generados en rellenos sanitarios hacia napas subterráneas, lo cual cambiaría el pH y composición química de estas, imposibilitando su futuro consumo o utilización (WHO, 2011).
- La introducción de agentes patógenos y materia orgánica al agua, causada por el uso residencial de este elemento (WHO, 2011).
- El cambio de la composición química luego del uso del agua en industrias de diversos rubros como farmacéuticas, petroquímicas, automotrices, alimenticia, textiles, etcétera (WHO, 2011).
- La incorporación de sustancias radioactivas provenientes de relaves mineros (WHO, 2011).
- Vertimientos de desechos industriales, legales e ilegales (WHO, 2011).
- Derramamiento de petróleo u otras sustancias debido a accidentes marítimos (WHO, 2011).
- Disrupción de la ecolocación de animales marinos debido al exceso de ondas creadas por muelles o barcos (WHO, 2011).
- Presencia de colorantes provenientes de la industria textil (WHO, 2011).

Los efectos de estas diversas fuentes de contaminación, son muy diversos, y no todos representan la misma gravedad o peligro al bienestar del medio ambiente. Las consecuencias causadas por la presencia de agentes contaminantes suelen depender de las concentraciones alcanzadas en el momento de la exposición a ellos (WHO, 2011). Para evitar posibles daños o enfermedades causadas por el consumo y/o contacto de agua contaminada, diversos estándares han sido creados por distintas entidades internacionales y/o gubernamentales. En Chile, la Constitución Política Capítulo III “De los derechos y deberes constitucionales”, Artículo 19: La Constitución asegura a todas las

personas: 8°.- “El derecho a vivir en un medio ambiente libre de contaminación. Es deber del Estado velar para que este derecho no sea afectado y tutelar la preservación de la naturaleza. La ley podrá establecer restricciones específicas al ejercicio de determinados derechos o libertades para proteger el medio ambiente (Constitución Política de la República de Chile, 1980), otorga la responsabilidad al Estado que salvamente a la sociedad de los efectos de los agentes contaminantes; de ahí proviene la ley 19300, la cual senta las bases de las distintas normas medio ambientales presentes en la actualidad (Ministerio secretaría general de la presidencia, 1994).

Actualmente, para facilitar la entrada a la información ambiental en Chile es que se ha implementado el Sistema Nacional de Información Ambiental (SINIA), el cual, mediante la definición entregada en su propia página web, “constituye un mecanismo de difusión, mediante el cual se resguarda el derecho de acceso a la información ambiental a cualquier persona, establecido en la ley 19300” (SINIA, 2013). En él se pueden encontrar, de manera rápida diversas leyes específicas que determinan, por ejemplo, los límites máximos permitidos para descargar residuos líquidos en condiciones de vulnerabilidad media (Ministerio secretaría general de la presidencia, 2003), entre muchos otros.

Contaminación por colorantes

La presencia de colorantes en las corrientes de salida de las industrias textiles no sólo afecta el color de éstas. Debido a la diversa composición de los colorantes utilizados, distintas características en el agua se ven afectadas. En la Tabla 2 se presentan parte de los resultados de un estudio a la calidad del agua de un río, luego que sean vertidos los RILes de una planta textil-algodón de Nigeria (Ademoroti, Ukponmwan, & Omode, 1992).

Tabla 2: Calidad del agua antes y después de ser utilizada por una empresa textil.
Fuente: (Ademoroti et al., 1992)**.**

Características del agua	Antes de la empresa	Después de la empresa
Color	Incolora	Azul cielo
pH	7,2	7,7
Sólidos solubles mg/L	11,3	67,6
Sólidos totales mg/L	23,4	298,3
Oxígeno disuelto $^{mg_{O_2}}/_{L}$	8,3	1,3
Demanda biológica de oxígeno $^{mg_{O_2}}/_{L}$	2,0	98,7

Se observa una leve alcalinización del agua al subir el pH 0,5 [-], un aumento de más del 1000% en la cantidad de sólidos totales y una disminución sorprendente del oxígeno disuelto en el agua. La presencia de sólidos totales en el agua le otorga turbidez a ésta, lo cual junto con el nuevo color, no permitiría el ingreso de la luz necesaria para la fotosíntesis de las algas. Lo cual acrecentaría la falta de oxígeno disuelto, lo que terminaría matando a todos los organismos presentes.

La diversidad en la composición de colorantes genera una dificultad al momento de extraerlos del agua y además genera una gran cantidad de problemas: muchos colorantes tienen componentes metálicos, por lo que el nivel de cobre o cromo en el agua aumenta considerablemente (Ademoroti et al., 1992), los colorantes conocidos como “azo” (con enlaces –N=N–) pueden ser los responsables de mutaciones o favorecer la aparición de diversos tipos de cáncer, y colorantes como el naranja ácido 7 (2-naftol naranja) puede liberar sales como el Na_2SO_4 (Cortazar-martínez et al., 2012).

Azul de metileno

El azul de metileno (BB9) es un colorante orgánico del grupo metilo que tiene una amplia gama de usos, los cuales varían desde aplicaciones médicas a usos en la química analítica. Tiene una masa molar de $319{,}85\frac{g}{mol}$, a temperatura ambiente es un sólido de color verde oscuro, pero que en solución acuosa toma su color azul característico (National Institutes of Health, [NIH], 2015).

Su molécula, representada en la Figura 1, tiene una fórmula rectangular con dimensiones de, aproximadamente, 17 x 7,6 x 3,25 Å. Uno de sus usos, corresponde a la determinación de la superficie específica de agentes adsorbentes. Se asume que una molécula de BB9 cubre 130 $Å^2$ del agente adsorbente (Santamarina, Klein, Wang, & Prencke, 2002). Tiene un pK_a de 3,8 (NIH, 2015) En la Figura 1 se puede observar que se trata de un colorante catiónico, por lo cual es adsorbido por adsorbentes con carga negativa.

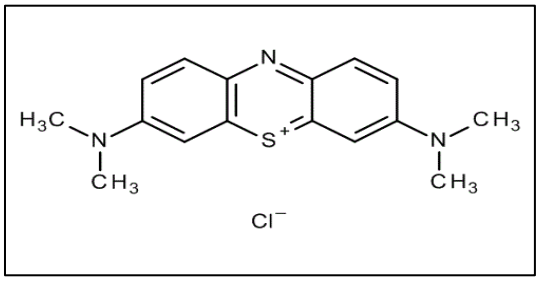

Figura 1: Fórmula química del azul de metileno.
Fuente: (Merck, 2015).

Comercialmente es sintetizado al oxidar N,N-dimetil-fenilendiamonio con dicromato de sodio en presencia de tiosulfato de sodio, luego esto debe ser oxidado en la presencia de N,N-dimetilanilina. Luego es aislado al agregar 30% de ácido clorhídrico y una solución saturada de cloruro de sodio a la solución que contiene el colorante. Una vez filtrada, el producto es lavado con una solución al 2% de cloruro de sodio en agua (IARC, 2016).

El Sistema mundialmente armonizado de clasificación y etiquetado de productos químicos (GHS, por su nombre en inglés) le otorga al azul de metileno dos pictogramas correspondientes a las amenazas, el GHS07 y el GHS08. Ambos se pueden observar en la Figura 2. El primero corresponde a toxicidad aguda, sensibilizante cutáneo, irritante y narcótico. El segundo: peligroso para el cuerpo, sensibilizante respiratorio, mutágeno, cancerígeno, reprotóxico.

Figura 2: Pictogramas del GHS correspondientes al azul de metileno. Fuente: (UNECE, 2014).

El decreto número 90 del Ministerio Secretaría General de la Presidencia, titulado: “Establece norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales”, que fue promulgado el 30 de mayo del año 2000 y publicado, y por lo tanto, vigente desde el 7 de marzo del año 2001. Busca proteger el medio ambiente mediante el control de las cantidades máximas de agentes contaminantes que son desechadas a través de residuos líquidos en los recursos fluviales y marítimos (Ministerio Secretaria General de la República, 2001).

En esta norma se presenta la cantidad máxima permitida de azul de metileno, denominado como SAAM, Sustancias Activas de Azul de Metileno, que puede ser vertida en diversos tipos de cuerpos acuosos (Ministerio Secretaria General de la República, 2001). En la Tabla 3 son presentados.

Tabla 3: Resumen del decreto 90, con respecto al azul de metileno.

Tipo de receptor	*Cantidad mg/L*
Cuerpo acuoso lacustre	10
Cuerpo de agua marino dentro de la zona de protección del litoral	10
Cuerpo de agua marino fuera de la zona de protección del litoral	15

Métodos de remoción de azul de metileno

Filtración

La utilización de membranas con un tamaño de poro adecuado para atrapar al azul de metileno es un método físico de remoción. Es útil a bajas concentraciones. Tiene altos costos, debido a lo específico de las membranas usadas y a la operación, ya que requiere una alta presión de empuje (Cortazar-martínez et al., 2012).

Intercambio iónico

Utilizando solventes orgánicos y seguros se puede retirar el azul de metileno, debido a su naturaleza catiónica. Los solventes son fáciles de regenerar pero, son excesivamente caros, además de ser muy específicos (Cortazar-martínez et al., 2012).

Oxidación

Utilizando el alto potencial oxidativo generado por la reacción de Fenton, se pueden oxidar los anillos aromáticos del azul de metileno, de esta manera degradando el compuesto (Cortazar-martínez et al., 2012).

(Bio)Adsorción

Proceso físico que utiliza un sólido (agente adsorbente) para retirar el azul de metileno, ya que éste es atraído a la superficie por fuerzas intermoleculares menores. La remoción alcanzada depende directamente del agente adsorbente utilizado, el cual puede ser carbón activado, gel de sílice, polímeros sintéticos, o desechos agrícolas, entre otros (Chojnacka, 2010).

Palta como agente adsorbente

Se estima que el cuesco de palta corresponde al 10% del peso total de la fruta. La superficie específica (calculada a través de la determinación de la isoterma de adsorción de azul de metileno diluido en agua a 298 K) es de 53 m^2/g (María P Elizalde-González et al., 2007). El resultado del análisis elemental

orgánico realizado se presenta en la Figura 3:

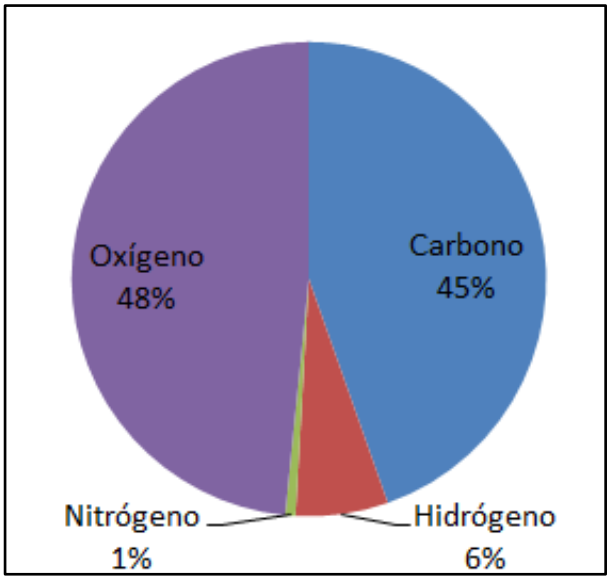

Figura 3: Composición química del cuesco de palta.
Fuente: (María P Elizalde-González et al., 2007)**.**

Cabe destacar, que se analizaron las cantidades de carbono, nitrógeno e hidrógeno, y que la cantidad de oxígeno se obtuvo como la diferencia entre éstas. Además, se analiza la composición de inorgánicos y la presencia de grupos funcionales en la superficie del cuesco de palta ya molido, los resultados se pueden encontrar en la Tabla 4 y Tabla 5, correspondientemente. Para medir la presencia de grupos funcionales, se utiliza NaOH, Na_2CO_3 y $NaHCO_3$.

Tabla 4: Composición porcentual de compuestos inorgánicos en el cuesco de palta.
Fuente: (María P Elizalde-González et al., 2007)**.**

Compuesto	*%*	*Compuesto*	*%*
Na_2O	*2,1*	*K_2O*	*44,8*
MgO	*7,9*	*CaO*	*3,1*
Al_2O_3	*2,4*	*TiO_2*	*1,1*
SiO_2	*38,4*	*MnO*	*0,6*

Tabla 5: Cantidad de grupos funcionales en la superficie del cuesco de palta.
Fuente: (María P Elizalde-González et al., 2007)**.**

Grupos funcionales	$\mu mol/m^2$
Carboxílico	0
Lactónico	5,7
Fenólico	18,9

El resultado de la Tabla 5 es interesante, puesto que la cantidad de compuestos fenólicos en la superficie del cuesco de palta, puede ser la razón de la atracción del azul de metileno hacia ella. Los compuestos fenólicos al perder el protón de su grupo OH, se transforman en aniones resonantes que atraen fuertemente compuestos catiónicos; como por ejemplo, azul de metileno.

Además en la Tabla 6, se presentan los resultados obtenidos en diversos estudios en la adsorción de distintos agentes contaminantes; en los cuales se utiliza el cuesco de palta sin tratamiento alguno (más sencillo y económico), activación química y activación química y térmica (más complejo y de alto costo):

Tabla 6: Resultados obtenidos con cuesco de palta como agente adsorbente.

Tratamiento	*Contaminante*	*Capacidad mg/g*	*Referencia*
Sin	Azul básico 41	72,6	(María P Elizalde-González et al., 2007)
H_3PO_4		43,4	
Car. 800°C		67,1	
Car. 800°C H_3PO_4		125,3	
Car. 1173K	Fenol	90	(Rodrigues, da Silva, Alvarez-Mendes, Coutinho, & Thim, 2011)
Car. 700 °C CH_4SO_3	Amonio	5,4	(Zhu, Kolar, Shah, Cheng, & Lim, 2016)
Sin	Cromo (VI)	10,08	(Mekonnen, Yitbarek, & Soreta, 2015)

Mercado de palta

Chile es uno de los mayores productores de palta a nivel mundial, alcanzando en el año 2015 una producción que superó las 33 mil toneladas de producto (ODEPA, 2016). En la Figura 4 se puede apreciar la evolución histórica de la producción de esta fruta desde el año 1975. El dato del año 2016 muestra una gran caída, esto debido a que aún no se ha terminado el año, por lo que faltan los datos de la producción de octubre, noviembre y diciembre; por lo que se presenta un estimado, siguiendo la tendencia de los últimos 5 años, en la forma del punto rojo, el cual se supone que superaría los 34 miles de toneladas.

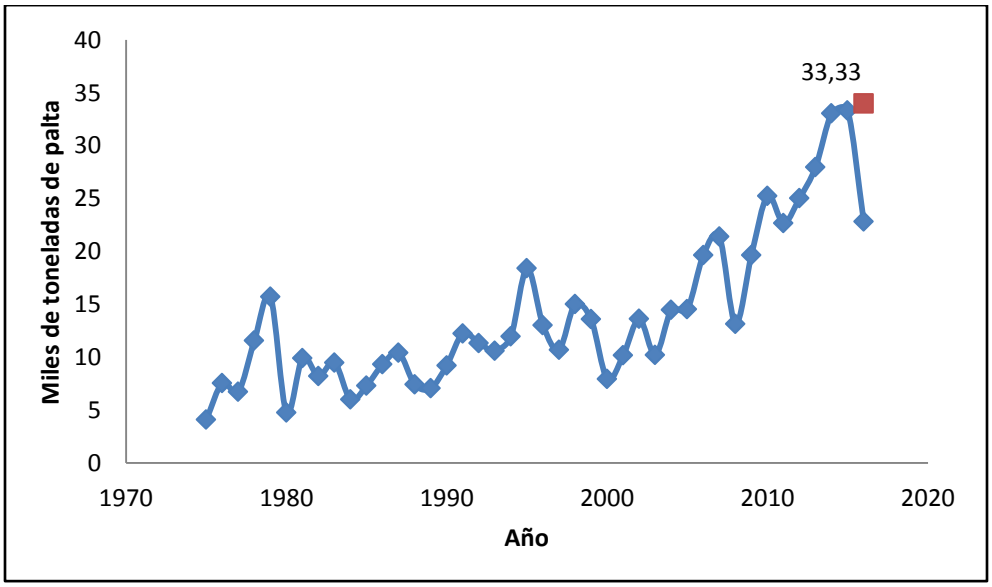

Figura 4: Evolución de la producción de palta en Chile.
Fuente: (ODEPA, 2016).

De la mano con ser uno de los grandes productores, Chile fue el tercer mayor exportador el año 2014 con una participación mundial del 8,5%. Sólo detrás de México (50%) y Perú (11%). Los mayores compradores del producto chileno corresponden a Países Bajos (28%), Estados Unidos (27%) y Argentina (9,2%) (TOEC, 2016).

Cerca del 50% de la producción de palta se mantiene en el mercado interno (ODEPA, 2016), y como se explicó, el cuesco de la palta corresponde al 10% del peso de la fruta. Por lo tanto, alrededor de 1,7 miles de toneladas corresponden al cuesco de la palta, el cual no es consumido ni utilizado a escala industrial. Aunque en pequeña escala es utilizado como parte de tratamientos de salud alternativos en contra de diversas enfermedades como asma (hacer infusiones con el cuesco), para disminuir el colesterol (rayar el cuesco sobre las comidas), entre otras. Su efectividad no ha sido demostrada (Dabas et al., 2017).

Adsorción

La adsorción es un proceso de separación, definido por Seader, Henley y Roper (2011), como: moléculas, átomos o iones (adsorbatos), de un gas o un líquido, que difunden hacia la superficie de un sólido (adsorbente), en donde se unen a su superficie o se mantienen juntas gracias a fuerzas intermoleculares débiles. En la Figura 5 se observa un diagrama representando este proceso.

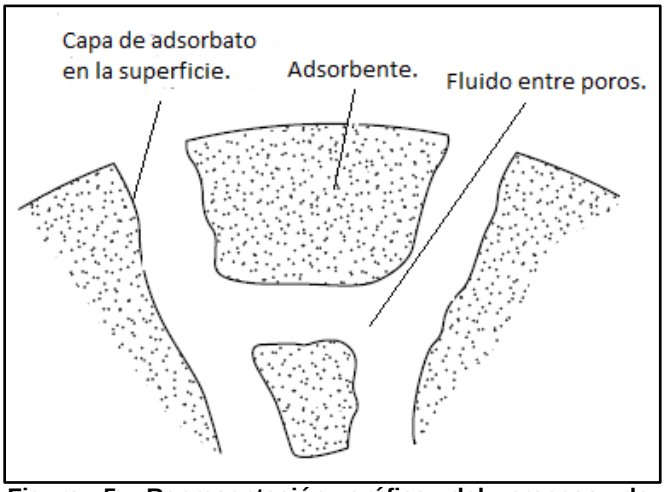

Figura 5: Representación gráfica del proceso de adsorción.
Fuente: Modificado de (Seader et al., 2011).

Este proceso, debido a su relativa simpleza, ha sido utilizado desde hace varios siglos por el hombre. Uno de los primeros registros escritos que se tiene de adsorción se encuentra en la biblia. Gideon pide una señal divina para ayudarlo a tomar una decisión. La señal consiste en que el suelo, que se encuentra directamente debajo de un hato de lana, se mantenga seco del rocío de la madrugada (Robens, 1994). Siglos después, comienza la aplicación moderna de este proceso, gracias a los experimentos de Johann Tobias Lowitz, químico alemán nacido en 1757, el cual utilizó carbón para la decoloración de una solución de ácido tartárico (Lowitz, 1786). Actualmente, la adsorción tiene diversos usos, como la remoción de olores, extracción de humedad del aire comprimido, obtención de nitrógeno a nivel industrial, entre muchos otros (Dabrowski, 2001).

Como se explicó con anterioridad, la adsorción corresponde al proceso en que partículas líquidas o gaseosas quedan retenidas en la superficie del sólido, por lo que mientras mayor superficie específica, es decir, mayor espacio para retener a las partículas adsorbidas, tenga el sólido, mayor será su capacidad de adsorción. Por consiguiente la eficiencia del proceso será mayor (Seader et al., 2011). Es por esto, que en la actualidad se utilizan diversos materiales diseñados específicamente para satisfacer el propósito de generar una gran superficie

específica en el menor volumen posible (Geankoplis, 1998). Entre estos materiales destacan:

- Gel de sílice: Se fabrica tratando una solución de silicato de sodio con ácido y luego se seca. Los valores nominales en los que se trabaja son de una superficie específica de entre 600 y 800 $\frac{m^2}{g}$ y un promedio de tamaño de poro de 20 a 50 Å (Geankoplis, 1998).
- Alúmina activada: La preparación de este material adsorbente requiere que el óxido de aluminio hidratado sea tratado con calor para eliminar el agua presente y así lograr la activación. Los valores nominales alcanzados corresponden a una superficie específica de entre 200 y 500 $\frac{m^2}{g}$ y un promedio de tamaño de poro de 20 a 140 Å (Geankoplis, 1998).
- Zeolitas: La zeolita es el nombre por el cual se le conoce a los aluminosilicatos cristalinos porosos. La característica por la que destacan es su habilidad para hidratarse y deshidratarse reversiblemente, por lo que los transforma en materiales ideales para los procesos de adsorción. Debido a su naturaleza, el tamaño de poro es más específico que el de los materiales anteriores, rondando tamaños de 3 a 10 Å (Geankoplis, 1998).
- Polímeros sintéticos: Materiales provenientes de la polimerización de monómeros específicos, según el uso que se les quiera dar. Como ejemplo, para la adsorción de compuestos orgánicos no polares en soluciones acuosas, se forman a partir de aromáticos como el estireno; o para adsorber solutos polares en soluciones acuosas, se usan polímeros provenientes de ésteres acrílicos (Geankoplis, 1998).
- Carbón activado: Se fabrica a través de la descomposición térmica de diversos materiales, entre ellos: cortezas vegetales, huesos, madera, desechos agrícolas. Alcanzan una gran superficie específica, la cual puede superar los 1800 $\frac{m^2}{g}$ y diversos tamaños de poros (Jahandar Lashaki et al., 2016).
- Desechos agrícolas, cortezas vegetales: Básicamente son los materiales de los cuales se fabrica el carbón activado. Tienen una superficie específica menor, pero no necesitan de tratamiento previo al proceso de adsorción, por lo que suelen ser más económicos, pero menos efectivos (M. P. Elizalde-González & Hernández-Montoya, 2007).

Algunos de los adsorbentes recién nombrados son de fácil acceso, pero otros son materiales muy específicos, lo cual los hace tener un costo de adquisición elevado (Chojnacka, 2010). Es por esto, que existe un proceso llamado desorción, el cual es un tratamiento opuesto a la adsorción y busca limpiar el adsorbente para así volver a utilizarlo (Dabrowski, 2001). Por esta razón, cuando estos procesos son llevados a escala industrial a través de equipos con un uso de trabajo continuo, es necesario crear ciclos de limpieza (Seader et al., 2011).

Para incorporar la limpieza al proceso, se utilizan dos o más columnas de adsorción en paralelo. Dependiendo de la importancia del proceso, el costo del adsorbente o adsorbato, entre otras consideraciones. Una o más de las columnas funcionan como adsorbedoras y existe al menos una funcionando como columna desorbedora, en la cual en vez de circular fluido con una alta concentración de adsorbato, se utiliza agua limpia (por ejemplo) para limpiar el agente adsorbente, y así poder seguir utilizando la columna, sin necesidad de desarmarla o detener el proceso para su limpieza (Seader et al., 2011).

Equilibrio en la adsorción de gases

En la adsorción de gases, el equilibrio que debe ser estudiado, corresponde al gas-sólido; y a diferencia del equilibrio gas-líquido y el equilibrio líquido-líquido, no se ha encontrado una teoría que sea aceptada por el mundo científico para explicar el equilibrio que se alcanza en este proceso (Seader et al., 2011). El equilibrio dinámico, sin embargo, se puede representar de dos maneras: la primera, en términos de presión parcial; la segunda corresponde a la carga de soluto en el adsorbente, la cual se puede medir en masa, moles, o volumen por unidad de masa (Seader et al., 2011).

Para la adsorción de un fluido gaseoso, se sabe que la cantidad de gas adsorbido para una unidad conocida de masa de adsorbente depende de la presión final y de la temperatura. Es por esto, que los equilibrios experimentales pueden documentarse a través de tres métodos: las isotermas, isobaras e isósteras. En el primer método, el experimento se lleva a acabo a temperatura constante; en el segundo, la presión es la que se mantiene constante; en el caso de las isósteras de adsorción se documenta la variación de la presión de equilibrio según la temperatura para una cantidad de gas adsorbido conocido y constante (Brunauer, 1943).

Stephen Brunauer, en 1943 describe que la importancia de las isotermas reside en la gran información que se puede obtener de ellas. Manejando algebraicamente los datos, es posible obtener las gráficas de las isobaras e isósteras. Utilizando la ecuación de Clapeyron-Clasius, presentada a continuación

(Seader et al., 2011):

$$\frac{dlnp}{dT} = \frac{-\Delta H_{ads}}{RT^2} \quad (1)$$

es posible obtener los diferenciales de calor de adsorción. Es por esto, que se analizará en detalle los tres tipos de isotermas presentados en su libro "The Adsorption of Gases and Vapors (Brunauer, 1943).

Isoterma Tipo I

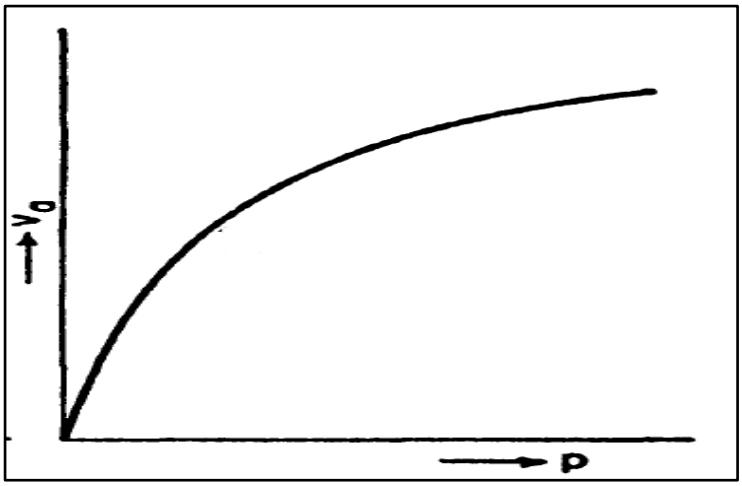

Figura 6: Diagrama ilustrativo de la isoterma tipo I.
Fuente: (Brunauer, 1943)**.**

En la Figura 6 se muestra la isoterma tipo I, en la cual se observa la variación que causa la presión (eje x) en el volumen de gas adsorbido por el sólido (eje y). Una de las representaciones matemáticas más antiguas de este tipo de isoterma corresponde a la conocida como "Isoterma de Freundlich" (Brunauer, 1943).

$$v = k_F p^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

- v: Corresponde al volumen de gas adsorbido por el sólido.
- p: Corresponde a la presión del experimento.
- k_F, n: Corresponden a constantes empíricas.

La isoterma de Freundlich corresponde a una ecuación empírica, es decir, su obtención fue mediante la experimentación, no fue derivada de alguna otra ley ya conocida. Por esta razón, la ecuación consta de cierta versatilidad; como ya se ha mencionado con anterioridad, el equilibrio dinámico alcanzado en la adsorción puede ser representando mediante la cantidad de masa, moles o volumen adsorbido por el adsorbente; la ecuación de Freundlich se puede ocupar para cualquiera de estas representaciones, siempre y cuando se utilice las unidades

correctas en la constante k utilizada. La isoterma ha mostrado un alto ajuste cuando se trata de material adsorbente de superficies homogéneas (Rodrigues et al., 2011). Además, debido a su calidad empírica, el valor de k y de n no representan nada (no se ha llegado a un consenso), pero en muchos casos k se puede utilizar como un indicador de la capacidad de adsorción y $1/n$ como un indicador de la intensidad de la adsorción (Hameed & Rahman, 2008). Debido a la naturaleza empírica de la ecuación, para encontrar el valor de las constantes ya mencionadas es necesaria la validación del modelo propuesto, y para esto, la mejor manera de hacerlo, corresponde a la validación de la linealización mediante el uso de logaritmos de la isoterma de Freundlich, presentada a continuación (Brunauer, 1943):

$$\log v = \log k_F + \left({}^{1}/_{n}\right) \log p \qquad \textbf{(3)}$$

La gráfica obtenida debería ser similar a una línea recta, en donde la pendiente corresponde a $1/n$ y el intercepto en el eje y al $\log k_F$. En la Figura 7 se observa un ejemplo de esta linealización, cabe decir que el gráfico en vez de graficar la relación entre la presión y el volumen adsorbido, grafica la relación entre la concentración del adsorbato en el equilibrio versus la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbente, mostrando así la versatilidad mencionada anteriormente.

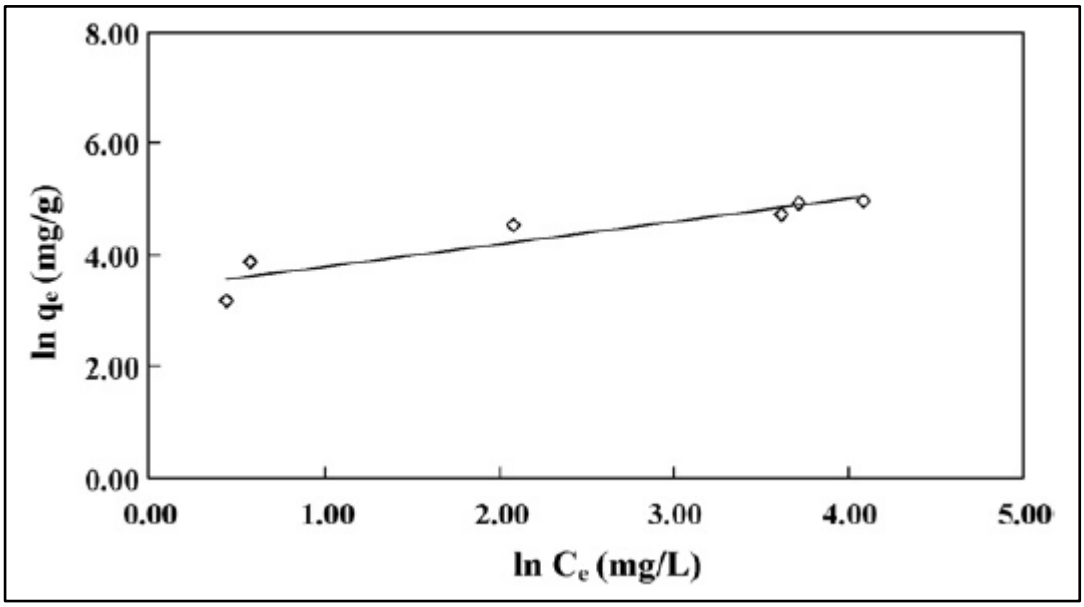

Figura 7: Ejemplo de linealización de isoterma de Freundlich.
Fuente:(Hameed & Rahman, 2008)**.**

Al contrario de la isoterma de Freundlich, se encuentra la isoterma de Langmuir. La cual fue derivada utilizando la teoría de la cinética de gases y otras

leyes reconocidas para gases. La isoterma de Langmuir es considerada como la más importante de las ecuaciones en el campo de la adsorción (Dabrowski, 2001).

La teoría cinética de los gases, plantea que las moléculas de los gases se encuentran en constante movimiento y colisionando entre ellas y con las paredes del recipiente en el cual se encuentra contenidas (Bird, Stewart, & Lightfoot, 1987). Por consiguiente, se puede asumir, que en el caso de encontrarse partículas sólidas dentro de ese recipiente (en conjunto con las gaseosas), estas también se harán participes en las colisiones; pudiendo ser estás de dos tipos: elásticas e inelásticas. El primer tipo de colisión corresponde a un “rebote” entre las moléculas en el cual no se genera intercambio de energía alguno y es muy improbable. Las colisiones inelásticas son las responsables de la adsorción, puesto que por un período de tiempo (de diversa duración) la partícula gaseosa y la sólida se mantienen unidas.

El ratio neto de adsorción se puede representar como (Brunauer, 1943):

$$\frac{ds}{dt} = \alpha\mu - v \qquad \textbf{(4)}$$

- s: Corresponde a la concentración en la superficie, es decir, el número de moléculas de gas adsorbidas por superficie específica.
- t: Corresponde al tiempo.
- α: Corresponde al coeficiente de condensación, es decir, el ratio entre el número de moléculas que se condensan en la superficie con el número total de moléculas que colisionan con la superficie. Debido a la naturaleza de las colisiones, el valor suele ser cercano a uno.
- μ: Corresponde al ratio de moléculas que colisionan con la superficie.
- v: Corresponde al ratio de moléculas que se evaporan de la superficie.

Cuando el sistema alcanza el equilibrio dinámico, el ratio de moléculas que colisionan con la superficie, es el mismo que el ratio de moléculas que se evaporan de ella (asumiendo que el coeficiente de condensación es uno) (Brunauer, 1943).

Para derivar su ecuación, Langmuir utiliza dos supuestos; el primero corresponde a que la probabilidad de que una molécula se evapore de la superficie del sólido no se ve afectada, si es que sus posiciones vecinas están ocupadas o no. Lo cual, también puede ser interpretado de dos maneras: (i) Las fuerzas de interacción entre las moléculas absorbidas son despreciables. (ii) El calor de adsorción es constante a través de toda la superficie del sólido (Langmuir, 1918). Expresado en ecuación es:

$$v = v_1\theta \quad \textbf{(5)}$$

- v_1: Corresponde al ratio de evaporación cuando la superficie se encuentra cubierta por completo.
- θ: Corresponde a la fracción de superficie cubierta.

El segundo supuesto implica que cada molécula que colisione con una molécula gaseosa ya adsorbida en la superficie del sólido será reflejada elásticamente, y sólo las moléculas que colisionen con superficie libre, serán condensadas. Lo que este supuesto representa, es que la adsorción es monocapa y que el adsorbente sólo "permite" una capa de adsorbato. Lo cual es representado en una ecuación como (Langmuir, 1918):

$$\alpha\mu = \alpha_0(1-\theta)\mu \quad \textbf{(6)}$$

- α_0: Corresponde al coeficiente de condensación de la superficie libre.

Estas dos últimas ecuaciones presentadas, al ser igualadas (cuando se alcanza equilibrio dinámico) y al ser resueltas en función de θ, se tiene (Langmuir, 1918):

$$\theta = \frac{\frac{\alpha_0}{v_1}\mu}{1+\frac{\alpha_0}{v_1}\mu} \quad \textbf{(7)}$$

Luego, el valor de μ se puede obtener a través de la teoría cinética de los gases (Langmuir, 1918):

$$\mu = \frac{P}{\sqrt{2\,\pi\,m\,k\,T}} \quad \textbf{(8)}$$

- m: Corresponde al peso molecular de la molécula de gas.
- k: Corresponde a la constante de Boltzmann: $1{,}38064852 * 10^{-23}\,\frac{J}{K}$. (NIST, 2012).

El valor de v depende de la magnitud de las fuerzas que mantienen unida a la molécula de gas adsorbida con el sólido. Se puede obtener mediante una variación de la ecuación de Arrhenius, en la cual q_{ads} es el calor entregado cuando una molécula es adsorbida(Langmuir, 1918):

$$v = k_0 e^{-\frac{q_{ads}}{kT}} \quad \textbf{(9)}$$

Luego, se puede presentar el coeficiente de adsorción de Langmuir, el cual es

función de la temperatura del proceso (Langmuir, 1918):

$$k_L = \frac{\alpha_0 e^{-\frac{q_{ads}}{kT}}}{k_0\sqrt{2\,\pi\,m\,k\,T}} \quad \textbf{(10)}$$

Presentando así, la forma conocida de la isoterma de Langmuir (Langmuir, 1918):

$$v = \frac{v_m k_L\,P}{1 + k_L P} \quad \textbf{(11)}$$

<u>Isoterma tipo II</u>

La isoterma tipo I, a través de la teoría presentada por Langmuir, explica y asume el fenómeno de la adsorción como un proceso monocapa. En cambio, en la isoterma tipo II, las teorías que serán presentadas a continuación, consideran que la adsorción corresponde a un proceso multicapa, es decir, en el agente adsorbente se pueden (y se formarán) varias capas de adsorbato. Estas teorías corresponden a la teoría potencial y a la teoría de condensación capilar.

La primera teoría, presentada originalmente por Michael Polanyi en 1914, asume la existencia de fuerzas de atracción ejercidas por el adsorbente tan fuertes que son capaces de generar la formación de varias capas de adsorbato en la superficie (Polanyi, 1963). En la Figura 8 se puede observar una representación gráfica de este fenómeno supuesto.

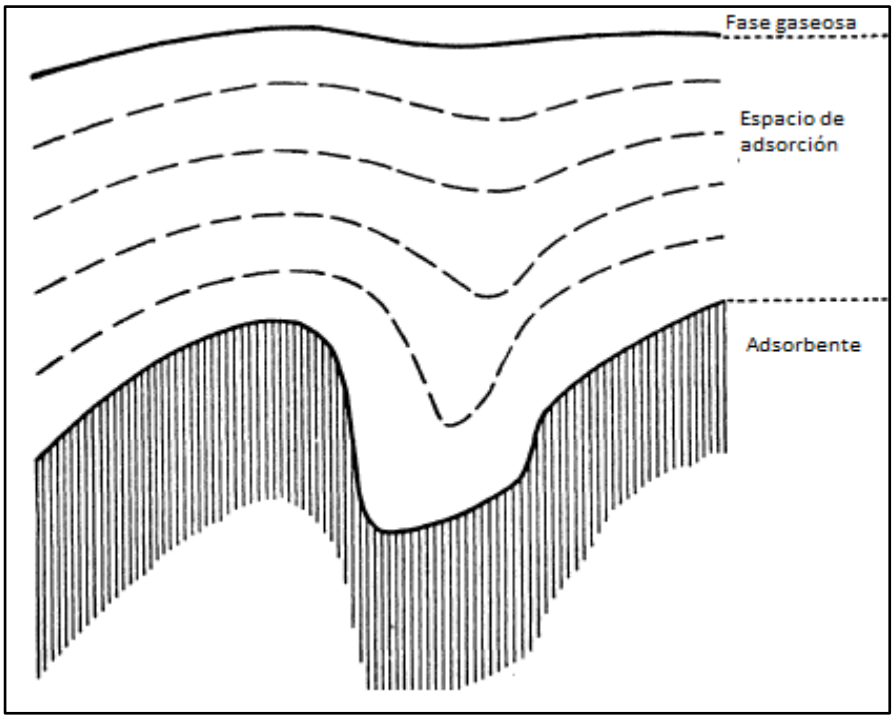

Figura 8: Representación gráfica de la teoría propuesta por Polanyi.
Fuente: Modificado de (Brunauer, 1943)**.**

La teoría no presenta una ecuación para determinar la isoterma, pero desde la Figura 8 se pueden observar diversos puntos interesantes e importantes a tener en consideración. La teoría asume que el potencial no es función de la temperatura del proceso. Además, asumiendo que el potencial de adsorción funciona de la misma manera que el potencial gravitacional, se tiene: (i) Las líneas segmentadas del espacio de adsorción corresponderían a superficies con un potencial de adsorción equivalente. (ii) El mayor potencial de adsorción se encontraría en la superficie del adsorbente y en la superficie gaseosa el potencial tendería a cero. (iii) La densidad del gas aumentaría conforme se acerque a la superficie del sólido, debido a una mayor concentración de moléculas en su cercanía (Brunauer, 1943; Polanyi, 1963).

El comienzo de la teoría de la condensación capilar data de 1911, cuando Richard Zsigmondy, mientras realizaba un estudio sobre la adsorción de agua en el gel de sílice, determinó que la gran capacidad de adsorción de este adsorbente era debido a su estructura porosa en la cual se encuentran presentes capilares (Zsigmondy, 1911). Es conocido que dentro de un capilar, debido al pequeño espacio que hay dentro de él, la presión de vapor de un gas disminuye a causa del efecto que ejerce la tensión superficial del líquido (Zsigmondy, 1911). Por lo tanto, la presión necesaria para la condensación de un gas dentro de la superficie porosa de un adsorbente es menor que en una superficie plana, estando ambos

procesos a la misma temperatura y constante (Liu, Shi, Kalbassi, Underwood, & Liu, 2013). La representación matemática de este fenómeno se encuentra a través de la ecuación de Kelvin (Brunauer, 1943):

$$\ln p_0 - \ln p = \frac{2\,\sigma V}{rRT} \quad \textbf{(12)}$$

- p_0, p: Corresponden a la presión parcial y a la presión total.
- σ: Corresponde a la tensión superficial.
- V: Corresponde al volumen molar.
- r: Corresponde al radio del capilar donde ocurre el proceso.
- R, T: Corresponden a la constante universal de los gases y a la temperatura.

En la ecuación (12) se puede observar que mientras menor sea el radio del capilar, menor será la presión requerida para la condensación, favoreciendo de esta manera el proceso de adsorción.

<u>Isoterma tipo III</u>

Las isotermas tipo III basan su teoría en que la adsorción física puede seguir atrayendo moléculas de adsorbato a través de la primera capa formada, es decir, las capas son atraídas hacia el adsorbente por la capa anteriormente formada. Dos teorías han sido propuestas para este tipo de isotermas, una corresponde a la teoría de la polarización y la otra conocida como la teoría multicapa, pero debido a que el nombre puede llevar a confusión (puesto que las teorías presentadas en la isoterma tipo II son teorías multicapas), en este documento se le hará referencia como la teoría tipo III (Brunauer, 1943). Estas teorías se diferencian en el tipo de fuerza que atrae las capas entre sí.

La teoría de la polarización, presentada por De Boer y Zwicker en 1929, asume que el dipolo inducido por la capa i-ésima polariza la i+1-ésima capa, de esta manera se forman momentos dipolares inducidos y energías que unen a las capas, las cuales disminuyen exponencialmente, con el incremento del número de capas (Brunauer et al., 1938). Siendo $c_1 C^i$ el momento dipolar de una molécula en la capa i-ésima. El valor del momento dipolar para todas las capas, exceptuando la primera y la última, se puede representar como (De Boer & Zwicker, 1929):

$$c_1 C^i = k c_1 \left(C^{i-1} + C^{i+1}\right) \quad \textbf{(13)}$$

Según la ley de Boltzmann, la presión de equilibrio en la n-ésima capa (la más externa) varía exponencialmente con la energía que une a esta capa (De Boer &

Zwicker, 1929):

$$P_n = c_3 e^{\frac{-\varphi_n}{RT}} \quad \textbf{(14)}$$

- c_3: Corresponde a una constante.
- φ_n: Corresponde a la energía que une a esta capa; (siendo c_2 una constante):

$$\varphi_i = c_2 C^{i^2} \quad \textbf{(15)}$$

Luego, al aplicar logaritmo natural a la ecuación (14), se obtiene una ecuación, a la cual mediante un cambio de variables que se mostrará a continuación, se transforma en la ecuación (17) (De Boer & Zwicker, 1929).

$$\ln \frac{P_n}{c_3} = -\frac{c_2}{RT} C^{n^2} \quad \textbf{(16)}$$

- $c_3 = K_3 P_0;\ -\frac{c_2}{RT} = K_2; C^2 = K_1$

$$\ln \frac{P_n}{K_3 P_0} = K_2 K_1^n \quad \textbf{(17)}$$

La teoría llamada de tipo III, busca unificar las teorías ya expuestas utilizando como supuesto principal que las mismas fuerzas que producen la condensación del gas, están produciendo la adsorción mediante las fuerzas de Van der Waals.

Equilibrio en la adsorción de líquidos

En el caso de los líquidos, al contrario de los gases, debido a sus características intrínsecas; el efecto de la adsorción no puede ser medido a través de la variación de la presión. Es por esta razón, que se asumirá que el cambio de concentración ocurrido se debe completamente a la adsorción del soluto en el agente adsorbente. Además, se asume que el solvente de la solución (en una mezcla binaria) no es adsorbido en el proceso, o que la cantidad adsorbida es despreciable frente a la cantidad adsorbida de soluto (Brunauer, 1943; Dabrowski, 2001; Seader et al., 2011).

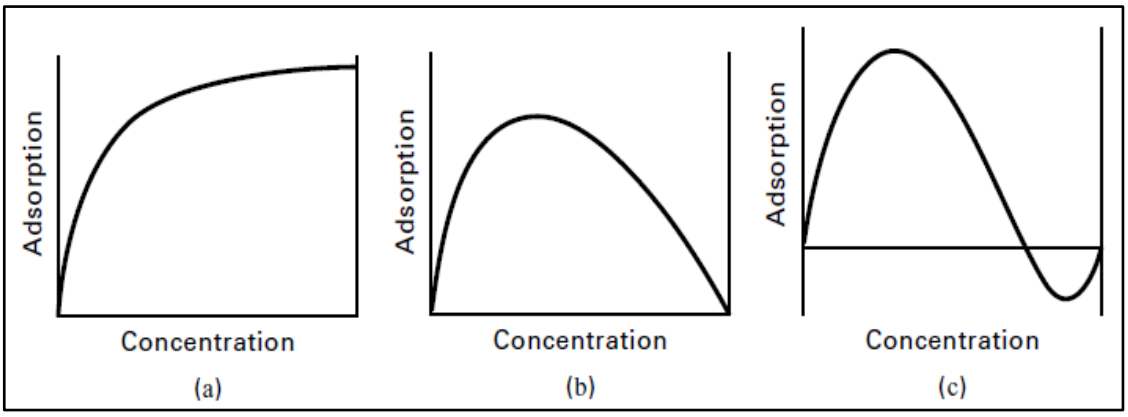

Figura 9: Posibles isotermas obtenibles en la de adsorción de líquidos.
Fuente:(Seader et al., 2011)**.**

En la Figura 9 se pueden observar tres tipos de isotermas. La primera es similar a las isotermas observadas en la adsorción de gases. En cambio, las isotermas etiquetadas como (b) y (c) presentan o adsorción cero o adsorción negativa, esto se debe a que el supuesto presentado en el párrafo anterior, en el cual se mencionaba que el solvente no era adsorbido, no se cumple necesariamente. Estas gráficas han sido construidas siguiendo la ecuación (18) (Seader et al., 2011).

$$q_1^e = \frac{n^0(x_1^0 - x_1)}{m} \quad \textbf{(18)}$$

- q_1^e: Corresponde a los moles aparentes adsorbidos de soluto por unidad de masa de adsorbente.
- n^0: Corresponde a la cantidad total de moles de la mezcla que se encuentran en contacto con el agente adsorbente.
- x_1^0: Corresponde a la fracción molar de soluto inicial.
- x_1: Corresponde a la fracción molar de soluto, una vez alcanzado el equilibrio.
- m: Corresponde a la masa de adsorbente.
- Es necesario mencionar que este balance molar asume que solo el soluto es adsorbido y que el cambio en el número total de moles de la solución es despreciable.

Las isotermas de Freundlich y Langmuir, presentadas en el apartado “Equilibrio en la adsorción de gases” suelen ser utilizadas para representar el equilibrio para la adsorción en líquidos cuando se trata de mezclas binarias. En caso de que la mezcla tenga más de dos componentes, se puede utilizar la isoterma de Langmuir extendida, representada por (Seader et al., 2011):

$$q_i = \frac{(q_i)_m K_i c_i}{1 + \sum_j K_j c_j} \quad \textbf{(19)}$$

En donde, las constantes utilizadas en el numerador corresponden al soluto al cual se está calculando la cantidad adsorbida, y en el denominador se encuentran las constantes de todos los componentes de la mezcla (exceptuando al solvente) (Seader et al., 2011).

Clasificación de Giles

Como se presentó anteriormente, las isotermas a utilizar para estudiar la adsorción de líquidos son las mismas utilizadas cuando el proceso se trata de adsorber gases; pero en 1958, Giles reúne múltiples isotermas experimentales y mediante el análisis de éstas, es capaz de presentar una clasificación en la cual existen 4 grupos divididos en 4 subgrupos cada uno (Giles, MacEwan, Nakhwa, & Smith, 1958).

En la Figura 10 se puede observar el sistema de calificación al cual se hace referencia en el párrafo anterior. Aquí se puede observar que los cuatro grupos corresponden al “S”, “L”, “H” y “C”, mientras que los subgrupos, son presentados con números (Giles et al., 1958).

Como se puede observar en la Figura 10, en las curvas del grupo “S”, mientras mayor es la concentración de soluto, mayor es la facilidad en la que éste es adsorbido. Esto da a entender que las isotermas pertenecientes al grupo “S” corresponden al fenómeno de adsorción multicapa, puesto que mientras mayor es la cantidad de soluto adsorbido mayores son los dipolos eléctricos o las fuerzas de Van der Waals que atraen a las moléculas aún en solución (Giles et al., 1958).

De distinta manera, las curvas del grupo “L” presentan una mayor pendiente cuando la concentración es baja, lo que da a entender que estas isotermas representan al fenómeno de adsorción monocapa, puesto que mientras más espacio existe en el agente adsorbente, más rápida es la adsorción (Giles et al., 1958).

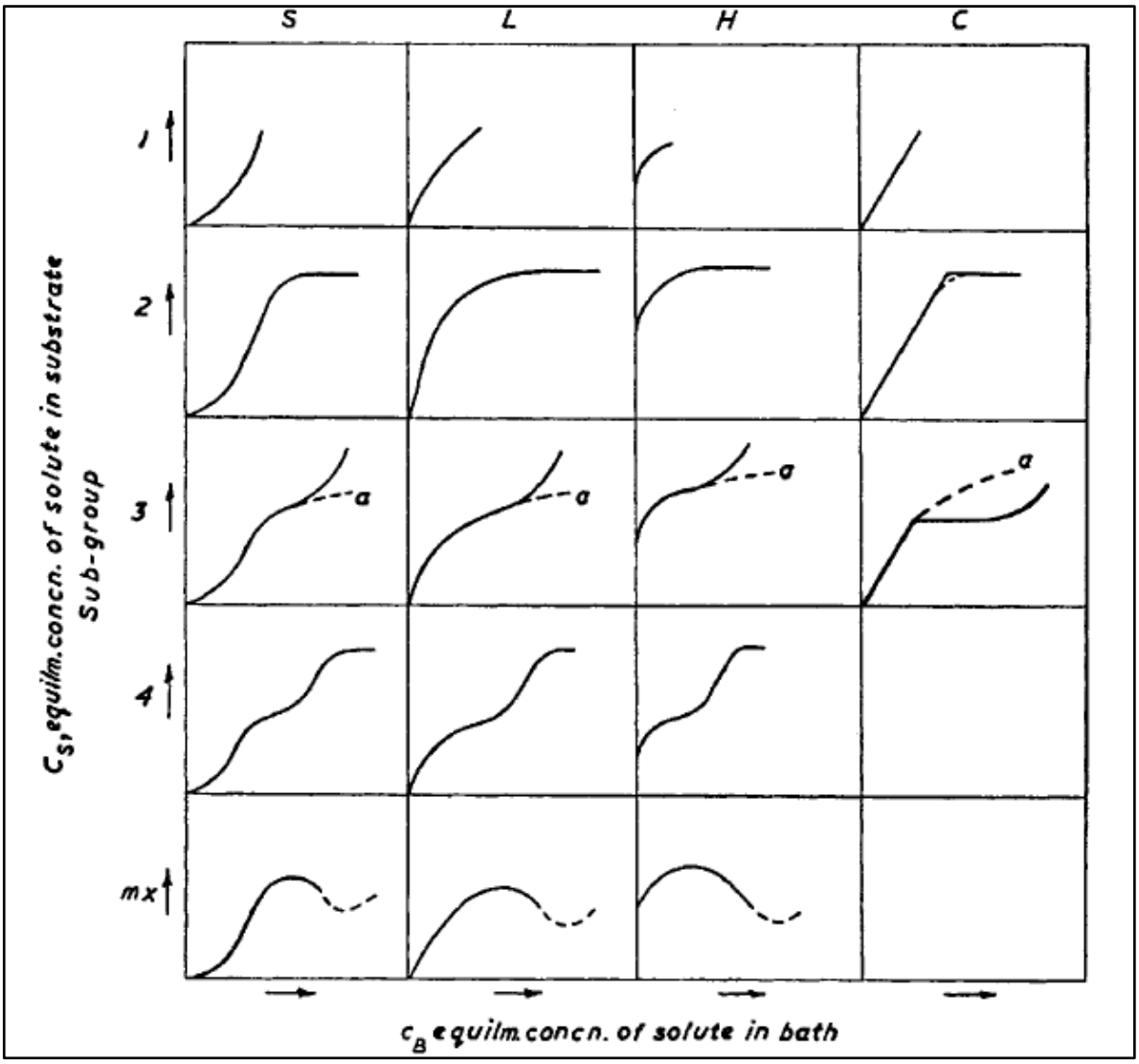

Figura 10: Clasificación de las isotermas presentada por Charles Giles.
Fuente:(Giles et al., 1958)**.**

El grupo de curvas “H” corresponde a las de alta afinidad (*high affinity*), tienen el mismo comportamiento que las del grupo “L”, con la gran diferencia que la parte inicial de la isoterma es vertical. Esta diferencia, experimentalmente, se debe a que la alta afinidad del soluto con el agente adsorbente, permite que en concentraciones muy bajas, éste sea adsorbido por completo (Giles et al., 1958).

Las curvas pertenecientes al grupo “C” (*constant partition*) se generan cuando existe una distribución constante del soluto entre la solución y el agente adsorbente, hasta que se alcanza el punto máximo de adsorción, que es cuando se alcanza un equilibrio, presentado por la curva con pendiente cero (Giles et al., 1958).

Adsorción utilizando biomasa

La bio-adsorción corresponde al fenómeno de adsorción que ocurre cuando se utiliza, como agente adsorbente, materia orgánica (conocida como biomasa), ya sea viva o muerta. Las diferencias en el proceso al usar biomasa viva o muerta son muy grandes, puesto que es fundamental que la biomasa viva, siga estando viva para que el proceso se lleve a cabo (Chojnacka, 2010; Malik, 2004). Por esta razón, el proceso de adsorción llevado a cabo usando ambos agentes adsorbentes será analizado por separado.

Bio-acumulación

La bio-acumulación corresponde al proceso de adsorción que utiliza biomasa viva como agente adsorbente. Este nombre es derivado de la manera en que el contaminante es eliminado de la corriente en la que se encuentra, puesto que la célula (ya sea de una alga, bacteria u otro) transporta hacia su interior el agente contaminante. Aquí lo utiliza en su ciclo metabólico o simplemente lo acumula en su pared celular o en algún otro lugar de su interior (Malik, 2004).

El proceso de bio-acumulación necesita un alto control de las variables, puesto que los agentes adsorbentes son sensibles a los cambios de presión, temperatura, pH, concentración del contaminante, entre otros. Además debido a la naturaleza del fenómeno, la regeneración y re-utilización de las células se hace prácticamente imposible. Debido a estas dos razones, este proceso puede tener un costo de operación alto, en comparación con las otras técnicas de adsorción (Malik, 2004).

Se presenta un mecanismo de adsorción utilizando bacterias, las cuales en su pared celular cuentan con diversos grupos funcionales útiles para la unión con los contaminantes, como por ejemplo: carboxilos, fosfonatos, aminas e hidroxilos. Los grupos carboxilos, debido a su carga negativa, son excelentes para atraer cationes metálicos y colorantes que tengan presentes cargas positivas en su estructura molecular. Las aminas, mediante interacción electroestática o puentes de hidrógeno, resultan muy útiles para remover iones metálicos (Vijayaraghavan & Yun, 2008).

Bio-adsorción

La bio-adsorción es un proceso similar a la bio-acumulación, pero con dos grandes diferencias: (i) la biomasa utilizada como agente adsorbente para la bio-adsorción no se encuentra viva. (ii) En la bio-adsorción el agente contaminante no penetra la pared celular del agente adsorbente, se queda en contacto con ella. La primera diferencia otorga grandes ventajas en el proceso, puesto que el control de

éste no necesita ser tan estricto, debido a que la biomasa no se encuentra en peligro. La segunda diferencia también otorga ventajas, puesto que debido a que el contaminante no es absorbido, el agente adsorbente puede ser reutilizado (luego de la desorción correspondiente). El proceso suele ser más veloz, puesto que la velocidad no depende del ciclo metabólico de la célula (Chojnacka, 2010).

El mecanismo de adsorción para ambos fenómenos es similar, puesto que la pared celular sigue teniendo los mismos grupos funcionales, esté viva o no; por lo que el efecto de atracción que estos tienen sobre los contaminantes, se mantienen invariables.

El origen de la biomasa puede ser muy variado, abarcando algas, bacterias, hongos, etcétera. Sin embargo, se presenta en detalle la biomasa proveniente de desechos agrícolas, puesto que se ha documentado un alto porcentaje de remoción en diversos estudios y por el beneficio que se le entrega al medioambiente al re-utilizar esta materia. En la Tabla 7 se presentan resultados en la utilización de residuos agrícolas para la adsorción de metales pesados en aguas contaminadas (Lesmana, Febriana, Soetaredjo, Sunarso, & Ismadji, 2009).

Tabla 7: Resultados de adsorción de metales pesados usando residuos agrícolas como agente adsorbente.
Fuente: (Lesmana et al., 2009)

Adsorbente	*Adsorbato*	*Máx. capacidad de ads. mmol/g*	*Adsorbente*	*Adsorbato*	*Máx. capacidad de ads. mmol/g*
Cáscara de almendra	Cromo (VI)	0,424	Salvado de arroz	Zinc (II)	0,279
Ca. de coco	Cromo (VI)	0,00288	Té	Plomo (II)	0,314
Ca.de maní	Cromo (VI)	0,1131	S. de trigo	Cobre (II)	0,199
Ca. pomelo	Cadmio (II)	0,245	Caña	Plomo (II)	0,082
Ca. de limón	Plomo (II)	0,869	Moringa	Arsénico (V)	0,0286
Cuesco de aceituna	Cobre (II)	0,480	Paja de arroz	Cromo (VI)	0,061
Hojas de palmera	Zinc (II)	0,225	Ca. de nuez	Cromo (VI)	0,3584

La bio-adsorción no solamente es eficaz en la remoción de metales pesados, también es útil al momento de eliminar uno de los contaminantes que se detecta con mayor simpleza, pero que debido a su composición química, puede ser un reto eliminarlo: los colorantes. Altamente utilizados en la industria textil, los

colorantes representan una amenaza debido a sus múltiples efectos en la salud de las personas, entre los que se cuentan irritación ocular, síntomas de asma, irritación en la piel entre otros (Health and Safety Executive, 2013); y el desarrollo del medio ambiente. En la Tabla 8 se presentan resultados de remoción de azul de metileno y rodamina B utilizando diversos residuos agrícolas (Fernandez, Nunell, Bonelli, & Cukierman, 2010):

Tabla 8: Resultados de adsorción de azul de metileno (BB9) y rodamina B (RhB) usando residuos agrícolas.

Fuente: (Fernandez et al., 2010).

Adsorbente	*Colorante*	*Máxima capacidad de adsorción mg/g*	*Adsorbente*	*Colorante*	*Máxima capacidad de adsorción mg/g*
Levadura	BB9	51,18	Fibra de coco	BB9	121,54
	RhB	23,95		RhB	95,80
Cáscara de plátano	BB9	22,39	Chips de conos de ciprés	BB9	198,31
	RhB	19,16		RhB	114,96
Polvo de “jute”	RhB	86,22	Cuescos de dátiles	BB9	79,96

Estado del arte

La problemática de la contaminación hídrica se ha atacado desde diversos frentes científicos (química, física, biología), obteniendo diferentes resultados. Específicamente, la remoción de colorantes ha sido una rama industrial que ha llevado a la utilización de variadas técnicas con el fin de lograr el objetivo de alcanzar una remoción completa del color en el agua de manera eficiente y económica.

Debido a la inmensa cantidad de colorantes utilizado por la industria textil, es que se tiene una amplia gama de técnicas para removerlos, entre las cuales se encuentran:

- Ozonización: aprovechando el alto potencial oxidativo del ozono, se destruyen las moléculas de colorante. No se generan residuos sólidos y se obtiene agua incolora y libre de DQO. Debido al tiempo de vida útil del ozono (20 minutos aprox.) es un proceso costoso y no es posible controlar los productos en los cuales se transforma el colorante, lo que puede provocar un problema mayor (Turhan & Turgut, 2009).
- Proceso Fenton: al igual que en la ozonización, se buscar oxidar al colorante. Se utiliza el reactivo Fenton, el cual es una mezcla de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y sulfato ferroso ($FeSO_4$). La diferencia es que esta técnica de remoción, genera una gran cantidad de lodos. Estos deben ser retirados mediante una serie de procesos extra (Cortazar-martínez et al., 2012).
- Filtración: mediante la utilización de membranas específicas para el tamaño de partícula del colorante a retirar, se pueden extraer de la corriente a tratar. Este es un proceso continuo, pero que tiene la desventaja del alto costo de adquisición y mantención de las membranas (Cortazar-martínez et al., 2012).

Múltiples son los agentes adsorbentes utilizados, pero los que destacan por su versatilidad son los carbones activados. Su éxito proviene de la gran superficie específica que alcanza en un pequeño volumen debido a su alta porosidad y al material del cual proviene, el cual determina los grupos funcionales presentes en la superficie (Jahandar Lashaki et al., 2016).

Una de las ventajas del carbón activado corresponde a su procedencia, entre las muchas materias que pueden ser utilizadas (huesos, petróleo, etcétera), destacan los residuos orgánicos. Este tipo de materia prima es resaltada, puesto que debido a su gran diversidad, logra abarcar las necesidades de remoción de los colorantes (M. P. Elizalde-González & Hernández-Montoya, 2007). Además,

logra otorgar un valor adicional a lo que es considerado un desperdicio y ayuda a la disminución de basura, al otorgarle una fuente viable de reutilización.

Pero no sólo los carbones tienen una alta capacidad de remoción, la biomasa de la cual provienen también puede ser utilizada como agente adsorbente (Fernandez et al., 2010). Normalmente, se obtienen menores porcentajes de remoción, pero son más accesibles y económicos, puesto que no es necesario el proceso de carbonización ni el de la activación respectiva (M. P. Elizalde-González & Hernández-Montoya, 2007; Peláez-Cid, Herrera-González, Salazar-Villanueva, & Bautista-Hernández, 2016; Zhu et al., 2016).

De acuerdo a lo ya mencionado, la eficacia en la remoción depende de la relación entre el agente contaminante y el adsorbente. He aquí la razón del estudio de la capacidad adsorbente del cuesco de palta en soluciones acuosas de azul de metileno.

Actualmente el cuesco de palta no es utilizado industrialmente como agente adsorbente para remover azul de metileno, o colorantes en general. Sin embargo, en diversas investigaciones han usado el cuesco de palta para remover metales pesados, amonio, entre otros.

Los investigación realizada por Díaz-Muñoz et al. (2016), muestra los resultados obtenidos al tratar el cuesco de palta con ácido cítrico para adsorber distintos metales pesados como Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} y Cu^{2+}. Encuentran que el tratamiento ácido aumenta la adsorción de 2,5-5,6 mg/g (obtenida con el cuesco de palta sin tratar) a 3,34-21,8 mg/g (Díaz-muñoz et al., 2016).

Elizalde-González et al. (2007) estudian el efecto que tiene en la adsorción, la carbonización del cuesco de palta a distintas temperaturas. Comparan la capacidad máxima de adsorción del agente adsorbiendo azul básico 41, encontrando valores dentro del rango 43,4-130,2 mg/g. Además, muestran el porcentaje de eficacia de la remoción de cuatro tipos de colorante, en los cual el cuesco carbonizado a 800°C con una corriente de nitrógeno y activado con ácido fosfórico, alcanza un porcentaje superior al 80% (María P Elizalde-González et al., 2007).

Al analizar la adsorción de fenol en carbón preparado bajo una corriente de argón a 800°C, Rodrigues et al. (2011) encuentran que la adsorción máxima alcanzada es de 90 mg/g.

Los datos presentados, si bien no están directamente relacionados con el azul de metileno. Muestran la versatilidad del cuesco de palta y la presencia de diversos grupos funcionales que pueden ser la razón de la adsorción del azul de metileno.

Metodología

Preparación solución madre

- Para preparar la solución madre se debe utilizar azul de metilo (C.I. 52015) para análisis con un contenido entre el 96-100%. La concentración de 400 mg/L requerida, se prepara al diluir 100 mg de azul de metileno en un matraz aforado de vidrio transparente de 250 mL con agua destilada tipo II.

Al momento de preparar la solución madre, y durante todo el desarrollo experimental se debe contar con todos los implementos de seguridad requeridos por el laboratorio, entre los que se incluyen: antiparras de seguridad, capa de laboratorio, zapatos de seguridad y guantes de látex.

Relación absorbancia v/s concentración

- Utilizar la solución madre, como solución base, para preparar las soluciones con las concentraciones dentro de un rango de $3\frac{mg}{L}$ a $0{,}005\frac{mg}{L}$ (Mahamad, Zaini, & Zakaria, 2015; Peláez-Cid et al., 2016), con el fin de construir una curva de calibrado. La cual será utilizada para transformar la absorbancia obtenida en los experimentos siguientes en valores de concentración de azul de metileno en agua.
- Utilizar el espectrofotómetro modelo OPTIZEN POP de la marca *Mecasys,* realizar una lectura de barrido para determinar la longitud de onda específica en la cual el azul de metileno muestra un *peak*. El rango permitido por el equipo va desde los 190 nm hasta los 1100 nm. Hacer el barrido en un rango entre los 600 nm y los 700 nm. La bibliografía indica que el *peak* se alcanza con una longitud de 665 nm (Peláez-Cid et al., 2016). Utilizar la solución madre para el barrido.
- Con la longitud de onda obtenida en el barrido, medir la absorbancia de las diluciones propuestas.

Preparación del agente adsorbente

- Lavar los cuescos de palta con abundante agua destilada tipo II.
- Retirar el recubrimiento de los cuescos de palta (*Persea Americana Hass*).
- Utilizar un cuchillo metálico, dividir el cuesco en 8 partes.
- Utilizar una procesadora de alimentos modelo “La Moulinette XXL” de la marca Moulinex, con potencia de 1000 W. Moler a máxima potencia los cuescos de palta, hasta que visiblemente la conminución no pueda continuar.
- El producto obtenido luego de la molienda, debe ser secado en la estufa modelo ZXRD/ZXFD marca ZHICHENG a 40 °C (para evitar la degradación de proteínas y otros) durante 24 horas (Rodrigues et al., 2011).
- Utilizar el tamizador automático modelo OASS203 marca Ortoalersa para filtrar la muestra seca. El producto a utilizar como agente adsorbente debe ser el que pase el filtro número 6 ASTM E 11/95 de 8’’, correspondiente a 3,35 mm.
- Para preparar el carbón se utiliza un horno calcinador ubicado en la Pontificia Universidad Católica de Chile. El horno a utilizar está hecho de cerámica con soportes de ladrillo refractario. Tiene un diámetro externo de 14 cm, un diámetro interno de 6 cm y un largo de 22 cm. Alcanza una temperatura máxima de 1050 °C, la cual es regulada a través de un controlador PI. Carbonizar con aire a 350 °C durante una hora, con un incremento de temperatura de 20 °C por minuto. El enfriamiento es natural, al utilizar la temperatura ambiente de la habitación.

Determinación de la cinética

- Preparar en 12 matraces Erlenmeyer de 250 mL de vidrio, soluciones de 200 mL de azul de metileno con una concentración de 20 mg/L (Hameed & Rahman, 2008).
- Agregar 0,1 g de adsorbente a cada muestra.
- Poner las muestras en el *shaker* modelo SK-O330-Pro, marca *Dragon Laboratory Instruments Limited* a 120 rpm durante 2, 4, 7, 10, 15 y 19 horas.
- Filtrar las muestras utilizando el sistema de filtración aséptico "Sterifil" de la marca *Merck Millipore*. El cual tiene un área de filtración de 13,8 cm^2. Utilizar papel filtro de nitrato de celulosa, con tamaño de poro de $0{,}45\ \mu m$ de la empresa *Sartorius Stedim Biotech*. El vacío se genera al utilizar la bomba modelo SU-660 de la marca *Gemmy Industrial Corp*.
- Analizar la muestra en el espectrofotómetro OPTIZEN POP.

Determinación de las isotermas

- Las siguientes instrucciones están basadas en la norma D3860-98 de *ASTM International* (ASTM International, 2004).
- Preparar en matraces Erlenmeyer de 250 mL de vidrio, soluciones de 200 mL de azul de metileno con las siguientes concentraciones: $5, 10, 15, 20, 25, 30, 40\ y\ 50\frac{mg}{L}$ (Mahamad et al., 2015; Peláez-Cid et al., 2016).
- Agregar 0,1 g del agente adsorbente a cada uno de los matraces, para tener una concentración de 0,50 g/L (Mahamad et al., 2015; Peláez-Cid et al., 2016).
- Poner las muestras en el *shaker* modelo SK-O330-Pro, marca *Dragon Laboratory Instruments Limited* durante 24 horas a 120 rpm.
- Filtrar las muestras utilizando el sistema de filtración aséptico “Sterifil” de la marca *Merck Millipore*. El cual tiene un área de filtración de 13,8 cm^2. Utilizar papel filtro de nitrato de celulosa, con tamaño de poro de $0{,}45\ \mu m$ de la empresa *Sartorius Stedim Biotech*. El vacío se genera al utilizar la bomba modelo SU-660 de la marca *Gemmy Industrial Corp*.
- Analizar la muestra en el espectrofotómetro OPTIZEN POP.

Variación de cantidad y tipo de adsorbente

- Preparar en matraces Erlenmeyer de 250 mL de vidrio, soluciones de 200 mL de azul de metileno con las siguientes concentraciones: $5, 10, 15, 20, 25, 30, 40\ y\ 50\frac{mg}{L}$ (Mahamad et al., 2015; Peláez-Cid et al., 2016).
- Agregar:
    - 0,05 g de cuesco de palta molido, para tener una concentración de 0,25 g/L.
    - 0,15 g de cuesco de palta molido, para tener una concentración de 0,75 g/L.
    - 0,10 g de cuesco de palta molido y carbonizado, para tener una concentración de 0,50 g/L.
- Poner las muestras en el *shaker* modelo SK-O330-Pro, marca *Dragon Laboratory Instruments Limited* durante 24 horas a 120 rpm.
- Filtrar las muestras utilizando el sistema de filtración aséptico “Sterifil” de la marca *Merck Millipore*. El cual tiene un área de filtración de 13,8 cm^2. Utilizar papel filtro de nitrato de celulosa, con tamaño de poro de $0{,}45\ \mu m$ de la empresa *Sartorius Stedim Biotech*. El vacío se genera al utilizar la bomba modelo SU-660 de la marca *Gemmy Industrial Corp*.
- Analizar la muestra en el espectrofotómetro OPTIZEN POP.

Variación en el pH inicial

- Preparar en 8 matraces Erlenmeyer de 250 mL de vidrio, soluciones de 200 mL de azul de metileno con una concentración de 20 mg/L (Fernandez et al., 2010).
- Para medir pH se debe calibrar el equipo multiparámetro modelo *Edge* de la marca *Hanna Instruments* utilizando los *buffer* 10, 7 y 4, también de la marca *Hanna Instruments*. Limpiar el electrodo "HI 11310 Intelligent pH" después de cada medición utilizando agua destilada tipo II y papel suave.
- Agregar gotas de NaOH 0,1M o HCl 0,1 M para preparar muestras con pH de 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10.
- Agregar 0,1 g de adsorbente a cada muestra.
- Poner las muestras en el *shaker* modelo SK-O330-Pro, marca *Dragon Laboratory Instruments Limited* durante 24 horas a 120 rpm.
- Filtrar las muestras utilizando el sistema de filtración aséptico "Sterifil" de la marca *Merck Millipore*. El cual tiene un área de filtración de 13,8 cm^2. Utilizar papel filtro de nitrato de celulosa, con tamaño de poro de $0{,}45\ \mu m$ de la empresa *Sartorius Stedim Biotech*. El vacío se genera al utilizar la bomba modelo SU-660 de la marca *Gemmy Industrial Corp*.
- Analizar la muestra en el espectrofotómetro OPTIZEN POP.

Resultados y análisis

Relación absorbancia v/s concentración

La longitud de onda encontrada, luego de realizar el barrido en el espectrofotómetro OPTIZEN POP, corresponde a 665 nm. En la Figura 11 se observa una aparente relación lineal entre la concentración y la absorbancia, lo cual concuerda con la teoría detrás de esta relación (ley de Beer-Lambert).

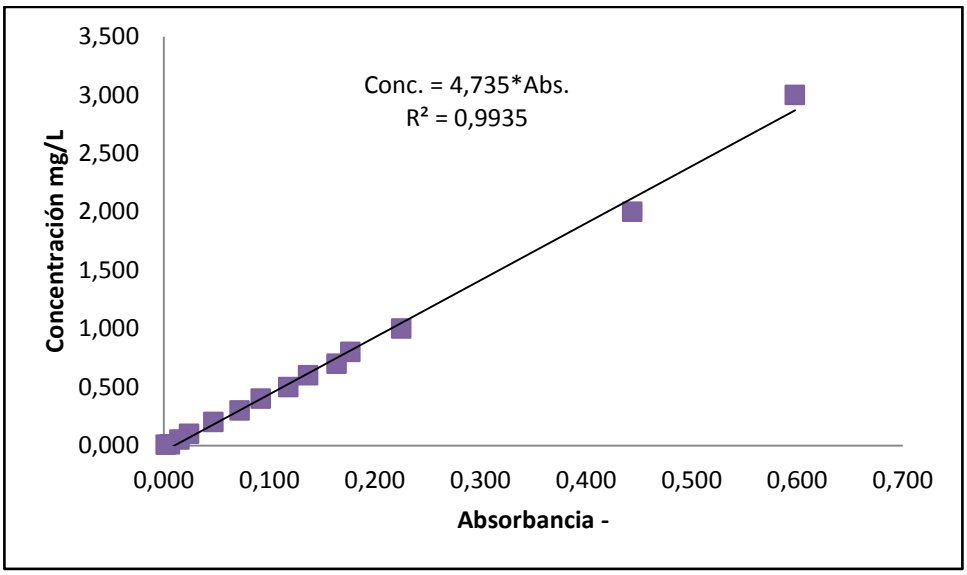

Figura 11: Curva de calibración de azul de metileno.

$$Conc. = 4{,}735 * Abs. \quad \textbf{(20)}$$

El intervalo de confianza, con un 95 % de certeza, es de [4,560 – 4,909]. Se puede observar en los resultados presentados, que el modelo a utilizar en los análisis de los experimentos siguientes se encuentra bien ajustado, con un coeficiente de R^2 muy cercano al valor 1.

Cinética del fenómeno

La Figura 12 presenta los resultados obtenidos al adsorber azul de metileno en diversos tiempos para obtener la cinética.

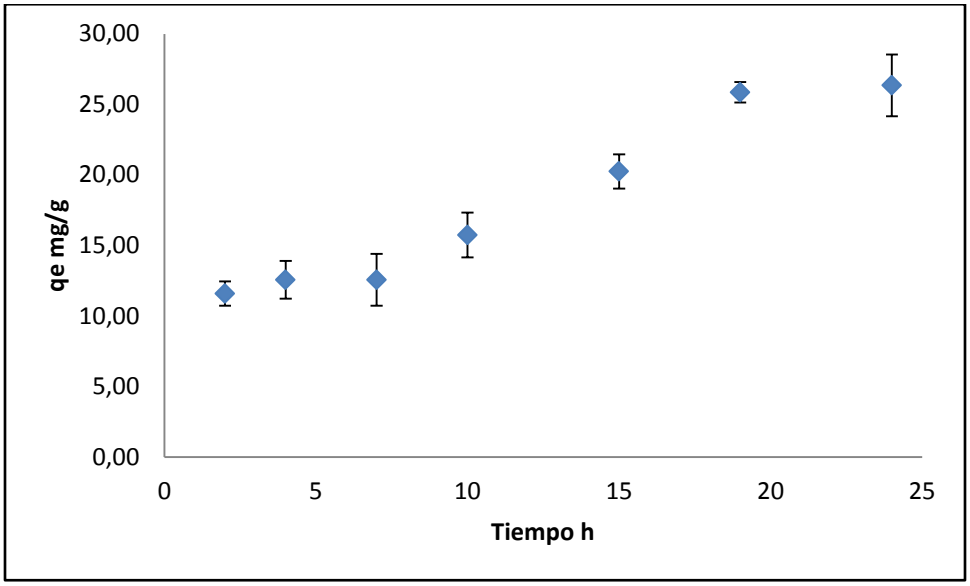

Figura 12: Resultados obtenidos del estudio de la cinética.

Para llevar a cabo el análisis de la cinética del fenómeno, se utilizarán dos modelos, uno de 1er orden y otro de 2do orden. Las ecuaciones que los representan son las siguientes, respectivamente (Hameed, 2008):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \textbf{(21)}$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \textbf{(22)}$$

En donde:

- q_e, q_t: corresponden a la capacidad de adsorción en equilibrio, y a la capacidad de adsorción en un tiempo t, respectivamente.
- k_1, k_2: corresponden a la constante de 1er y 2do orden, respectivamente.

Luego, las ecuaciones (21) y (22) son integradas con las condiciones de borde de $t = 0\ a\ t$ y $q_t = 0\ a\ q_t$, lo que luego de un ajuste aritmético, es presentado y utilizado como las ecuaciones (23) y (24) (Hameed & Rahman, 2008):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad \textbf{(23)}$$

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad \textbf{(24)}$$

Al realizar el análisis, se encuentran resultados que no tienen sentido físico al usar el dato obtenido a las 19 horas de contacto. Por esta razón, se asume que

para ese momento, el experimento ya ha llegado al equilibrio. En la Tabla 9 se encuentra el resultado del análisis:

Tabla 9: Resultados obtenidos en el análisis de cinética.

1er orden		*2do orden*	
k_1	0,067	k_2	0,007
q_e	18,745	q_e	25,230
R^2	0,999	R^2	0,978
q_e error	28,85%	q_e error	4,22%

$$\frac{dq_t}{dt} = 0{,}067 * (18{,}745 - q_t) = 1{,}256 - 0{,}067 * q_t \quad \textbf{(25)}$$

$$\frac{dq_t}{dt} = 0{,}007 * (25{,}230 - q_t)^2 = 4{,}456 - q_t * (0{,}353 - 0{,}007 * q_t) \quad \textbf{(26)}$$

Ambos modelos (ecuaciones (25) y (26)) utilizados para representar la cinética del fenómeno tienen un buen ajuste con los datos experimentales obtenidos, siendo el de primer orden casi perfecto. La diferencia se encuentra al estimar el valor de la capacidad de adsorción en el equilibrio, como se puede observar en la Tabla 9 la capacidad de adsorción en equilibrio de una solución con concentración inicial de 20 mg/L corresponde a $26{,}35\,\frac{mg}{g}$; lo cual conlleva al 28,85% de error para la cinética de 1er orden y del 4,22% para la cinética de 2do orden; por lo cual, se puede decir que la cinética de adsorción del azul de metileno diluido en agua en cuesco de palta molido corresponde a una cinética de 2do orden

Determinación de las isotermas

En la Figura 13 se pueden observar los datos obtenidos luego de 24 horas de agitación, en conjunto con los modelos obtenidos mediante el ajuste de la isoterma de Lanmguir y Freundlich. Los datos experimentales presentan dos barras de error, una vertical y una horizontal. La vertical corresponde a la variación de la respuesta en la adsorción. La horizontal representa la diferencia en la concentración de equilibrio alcanzada por dos matraces con una misma concentración inicial. El detalle de los datos experimentales, se puede encontrar en la Tabla 20 de anexos.

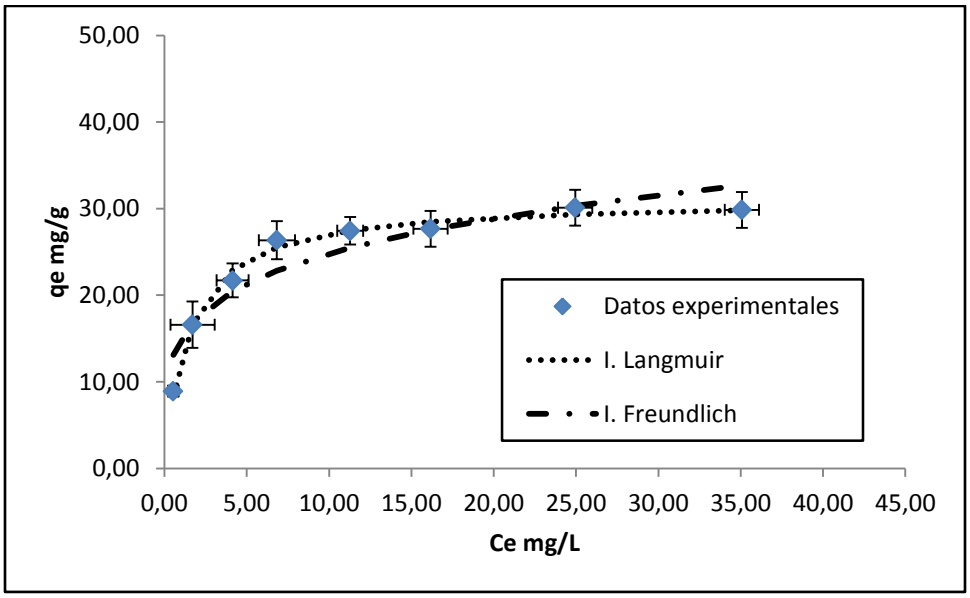

Figura 13: Resultados obtenidos utilizando una concentración de 0,50 g/L de cuesco de palta.

La concentración de equilibrio se calcula utilizando la curva de calibración, presentada en la ecuación (20). La adsorción se calcula mediante la siguiente ecuación, la cual ha sido derivada de la ecuación (18) (Seader et al., 2011)

$$q_e = \frac{(C_e - C_i) * V}{m} \quad \textbf{(27)}$$

En donde:

- $q_e \frac{mg}{g}$: Corresponde a la cantidad de azul de metileno adsorbido por gramo de agente adsorbente.
- $C_e \frac{mg}{L}$: Corresponde a la concentración de equilibrio de azul de metileno.
- $C_i \frac{mg}{L}$: Corresponde a la concentración inicial de azul de metileno.
- V: Corresponde al volumen de control.
- m: Corresponde a la masa de agente adsorbente utilizado.

La ecuación utilizada para modelar la isoterma de Freundlich (ecuación (2)), fue presentada como una relación del volumen adsorbido en función de la presión. Para este análisis, se presenta como una relación entre la cantidad de azul de metileno en miligramos adsorbido por gramo de agente adsorbente, y la concentración de equilibrio en miligramos por litro (ecuación (28)).

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \textbf{(28)}$$

De la misma manera, la ecuación que se usa para modelar la isoterma de Langmuir (ecuación 15) debe cambiarse por una expresión similar. Se utiliza la

ecuación (29), la cual presenta la misma relación que la ecuación (28).

$$q_e = \frac{q_{máx} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad \textbf{(29)}$$

En la Tabla 10 se presentan los resultados de ambos ajustes. Se observa que el mayor coeficiente R^2 (0,991) y la menor suma de errores cuadrados (3,71) corresponden al ajuste de Langmuir. Debido a que esta isoterma representa adsorción monocapa, se encuentra que el fenómeno presente entre el azul de metileno y el cuesco de palta molido corresponde a adsorción monocapa. La cantidad máxima de azul de metileno que puede ser adsorbida por gramo agente adsorbente es de 31,081 mg/g.

Tabla 10: Resultados obtenidos con los ajustes de Freundlich y Langmuir para la concentración de 0,50 g/L.

Freundlich	*Langmuir*
$k_F = 15{,}002$	$q_{máx} = 31{,}081$
$n = 4{,}570$	$k_L = 0{,}674$
$SS = 43{,}03$	SS = 3,71
$R^2 = 0{,}863$	$R^2 = 0{,}991$
$q_e = 15{,}002 * C_e^{0{,}219}$ **(30)**	$q_e = \frac{20{,}949 * C_e}{1 + 0{,}674 * C_e}$ **(31)**

La isoterma presentada en la Figura 13 puede ser catalogada dentro del grupo “L2” de la clasificación de Giles. La pertenencia a esta agrupación indica dos cosas. Primero, la no competición entre el azul de metileno y el agua por ocupar el espacio presente en la superficie del cuesco de palta molido. Segundo, un ordenamiento de manera plana de las partículas de azul de metileno sobre la superficie adsorbente.

Efecto de la cantidad y tipo de adsorbente

<u>0,25 g/L de cuesco de palta molida</u>

En la Figura 14 se pueden observar los datos obtenidos luego de 24 horas de agitación con una concentración de 0,25 g/L de cuesco de palta molido. También se presentan los modelos obtenidos mediante el ajuste de la isoterma de Lanmguir y Freundlich. Se observa que el modelo basado en Langmuir tiene un mejor ajuste que el modelo basado en Freundlich. El detalle de los datos experimentales, se puede encontrar en la Tabla 21 de anexos.

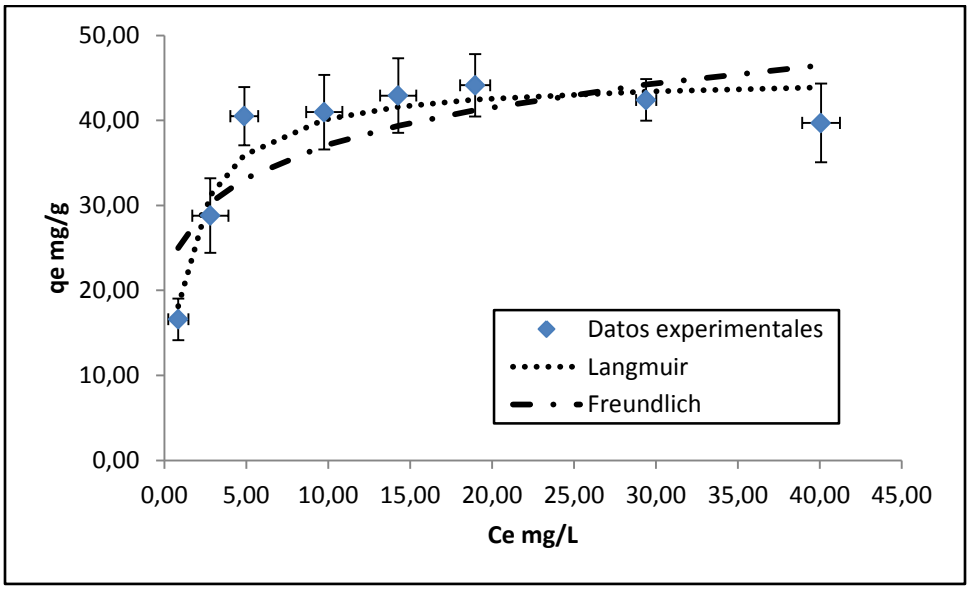

Figura 14: Resultados obtenidos utilizando una concentración de 0,25 g/L de cuesco de palta.

En la Tabla 11 se presentan los resultados de ambos ajustes. Se espera que el mejor ajuste corresponda a la isoterma de Langmuir. Esto debido a que la cantidad de materia no interfiere en el tipo de adsorción presente. El mayor coeficiente R^2 (0,902) y la menor suma de errores cuadrados (52,90) confirman lo esperado. De la misma manera, la cantidad máxima de azul de metileno adsorbido por gramo de agente adsorbente debiese mantenerse constante, sin importar la concentración de cuesco de palta utilizada. Para una concentración de 0,5 g/L la capacidad máxima de adsorción es de 31,081 mg/g. Para una concentración de 0,25 g/L se alcanza una capacidad casi 150% mayor, llegando a los 45,275 mg/g. Una posible causa de esta diferencia, es que en el caso de mayor concentración, la agitación dentro del matraz no otorga la energía suficiente para que las partículas de azul de metileno entren en contacto con el cuesco de palta. Quedando de esta manera, agente adsorbente limpio. En cambio, al agregar menos materia, la energía si logra agitar adecuadamente la solución, generando la interacción necesaria para una mayor adsorción.

Tabla 11: Resultados obtenidos con los ajustes de Freundlich y Langmuir para la concentración de 0,25 g/L.

Freundlich	*Langmuir*
$k_F = 25{,}673$	$q_{máx} = 45{,}275$
$n = 6{,}218$	$k_L = 0{,}788$
$SS = 213{,}21$	SS = 52,90
$R^2 = 0{,}422$	$R^2 = 0{,}902$
$q_e = 25{,}673 * C_e^{1{,}610}$ **(32)**	$q_e = \frac{35{,}677 * C_e}{1 + 0{,}788 * C_e}$ **(33)**

Como ya se ha comentado, el tipo de adsorción no depende de la cantidad de materia presente. Es por esto que la isoterma presentada en la Figura 14 también pertenece al grupo “L2” de la clasificación de Giles.

0,75 g/L de cuesco de palta molida

En la Figura 15 se pueden observar los datos obtenidos luego de 24 horas de agitación con una concentración de 0,75 g/L de cuesco de palta molido. También se presentan los modelos obtenidos mediante el ajuste de la isoterma de Lanmguir y Freundlich. La escala del gráfico se mantiene con la usada en la Figura 13 y Figura 14. El detalle de los datos experimentales, se puede encontrar en la Tabla 22 de anexos.

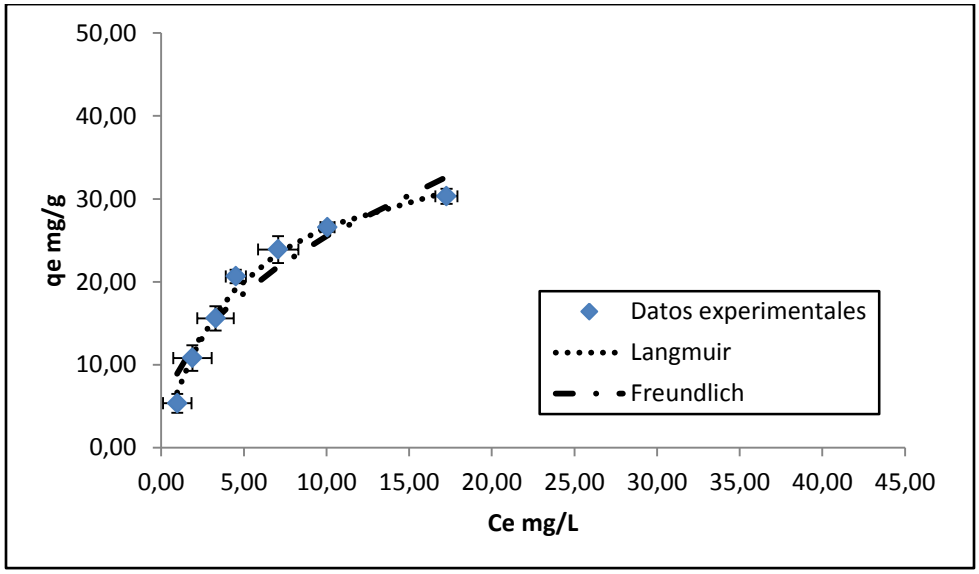

Figura 15: Resultados obtenidos utilizando una concentración de 0,75 g/L de cuesco de palta.

En la Tabla 12 se presentan los resultados de ambos ajustes. Se espera que el mejor ajuste corresponda a la isoterma de Langmuir, al igual que con las concentraciones anteriormente analizadas. El mayor coeficiente R^2 (0,989) y la menor suma de errores cuadrados (4,74) confirman lo esperado. La cantidad máxima de azul de metileno adsorbido por gramo de agente adsorbente es de 39,308 mg/g, valor menor al obtenido en una concentración de 0,25 g/L (45,275 mg/g). Esto refuerza la hipótesis de la falta de energía en el sistema. De ser cierto esto, la capacidad máxima obtenida para la concentración de 0,75 g/L sería menor que la obtenida para la concentración de 0,50 g/L (31,081 mg/g). Pero los resultados obtenidos muestran lo opuesto. Una posible razón, es que la mayor cantidad de agente adsorbente presente, genere una mayor cantidad de colisiones entre ellos. Permitiendo así, mayor movilidad con la misma energía entregada.

Tabla 12: Resultados obtenidos con los ajustes de Freundlich y Langmuir para la concentración de 0,75 g/L.

Freundlich	*Langmuir*
$k_F = 9{,}057$	$q_{máx} = 39{,}308$
$n = 2{,}222$	$k_L = 0{,}210$
$SS = 32{,}76$	SS = 4,74
$R^2 = 0{,}919$	$R^2 = 0{,}989$
$q_e = 9{,}057 * C_e^{0{,}450}$ **(34)**	$q_e = \frac{8{,}255 * C_e}{1 + 0{,}210 * C_e}$ **(35)**

La isoterma obtenida (Figura 15), dentro de la clasificación de Giles, pertenece al grupo “L2”.

<u>0,50 g/L de cuesco de palta molido y carbonizado</u>

En la Figura 16 se pueden observar los datos obtenidos luego de 24 horas de agitación con una concentración de 0,50 g/L de cuesco de palta molido y carbonizado. Se presentan los modelos obtenidos mediante el ajuste de la isoterma de Lanmguir y Freundlich. La escala del gráfico se mantiene con la usada en las figuras anteriores. El detalle de los datos experimentales, se puede encontrar en la Tabla 23 de anexos.

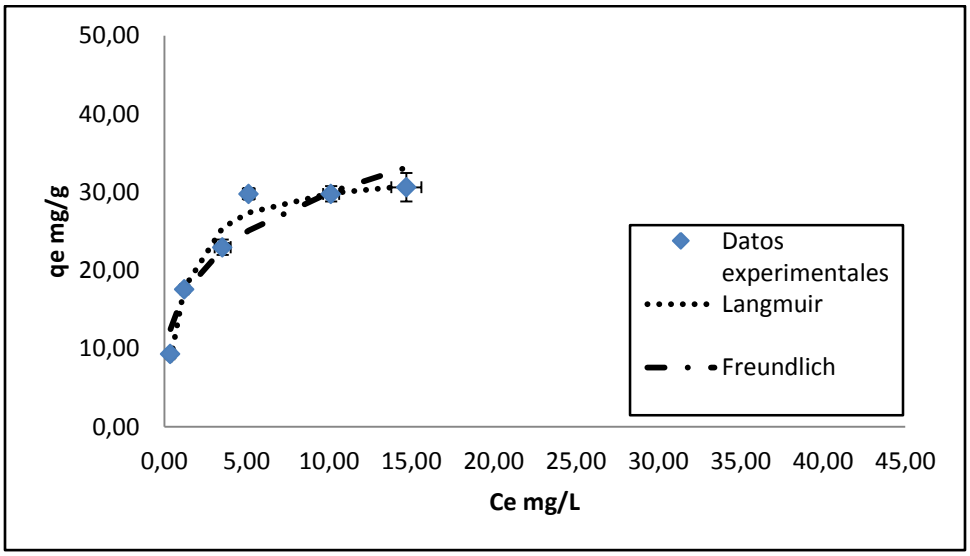

Figura 16: Resultados obtenidos utilizando una concentración de 0,50 g/L de cuesco de palta carbonizado.

En la Tabla 13 se presentan los resultados de ambos ajustes. El mayor coeficiente R^2 (0,966) y la menor suma de errores cuadrados (12,70), corresponden al ajuste basado en la isoterma de Langmuir. Esto da a entender, que el fenómeno de adsorción sigue siendo monocapa, y que no varía con la carbonización de la biomasa.

La cantidad máxima de azul de metileno adsorbido por gramo de agente adsorbente es de 32,914 mg/g. Valor muy similar al 31,081 mg/g encontrado con el cuesco de palta sin carbonizar. El aumento es muy bajo, al ser comparado con los documentados; aunque estos hayan adsorbido otros colorantes o utilizado otras biomasas (María P Elizalde-González et al., 2007; Fernandez et al., 2010; Zhu et al., 2016). La posible causa del bajo aumento de la capacidad de adsorción es el proceso de carbonización. La temperatura utilizada, 350 °C, puede no ser la suficiente para variar de manera considerable los grupos funcionales presentes en la superficie del cuesco de palta. Además, se utiliza una corriente de aire, y no una atmosfera de nitrógeno o de argón, como en los estudios mencionados. El aumento puede deberse a un ligero incremento en la superficie específica del carbón, en comparación con el cuesco de palta.

Tabla 13: Resultados obtenidos con los ajustes de Freundlich y Langmuir para la concentración de 0,50 g/L de cuesco de palta carbonizado.

Freundlich	*Langmuir*
$k_F = 16{,}288$	$q_{máx} = 32{,}914$
$n = 3{,}789$	$k_L = 0{,}961$
$SS = 38{,}65$	SS = 12,70
$R^2 = 0{,}871$	$R^2 = 0{,}966$
$q_e = 16{,}288 * C_e^{0{,}264}$ **(36)**	$q_e = \frac{31{,}630 * C_e}{1 + 0{,}961 * C_e}$ **(37)**

La isoterma obtenida (Figura 16), al igual que todas las anteriores, pertenece al grupo “L2” de la clasificación de Giles.

Efecto de la concentración de agente adsorbente

Para determinar el efecto que tiene la cantidad utilizada de agente adsorbente en la adsorción, se introduce el concepto de porcentaje de remoción. El cual compara la concentración de equilibrio de azul de metileno con la concentración inicial. El porcentaje de remoción se calcula mediante (Fernandez et al., 2010):

$$\%_{rem} = 100 - \frac{100 * C_e}{C_i} \quad \textbf{(38)}$$

En la Figura 17 se presentan los resultados obtenidos. Se observa que para concentraciones iniciales bajas se tiene una alta remoción del colorante, de alrededor del 90%. La remoción va disminuyendo mientras aumenta la concentración inicial, llegando a aproximadamente 30% en los 50 mg/L.

En las concentraciones iniciales bajas, se obtiene la mayor variabilidad entre los valores medidos. Alcanzando hasta un 20% de diferencia en ellos. A diferencia de las concentraciones iniciales altas, en las cuales se tiene una diferencia de,

aproximadamente, 5%. Esto es un reflejo del alta desviación estándar presentada en las concentraciones de equilibrio correspondientes a las concentraciones iniciales bajas. Una posible explicación para esto, es la cercanía de los valores con la resolución del método utilizado para medirlas. Entre la concentración inicial de 5 mg/L y 15 mg/L, los resultados de las tres dosificaciones de agente adsorbente se solapan, por lo que no se puede entregar una recomendación sobre cual usar.

Desde la concentración inicial de 20 mg/L de azul de metileno, las desviaciones estándar obtenidas dejan de solaparse y se puede observar que mientras mayor sea la concentración de agente adsorbente en la solución, mayor es el porcentaje de remoción alcanzado. Esto se puede deber al tipo de adsorción que se cree que ocurre en el proceso, correspondiente a la monocapa. Cada partícula de agente adsorbente sólo puede tener una capa de agente contaminante rodeándolo, mientras mayor sea la cantidad de cuesco de palta presente en la solución, mayor será la cantidad de azul de metileno que será adsorbida por éste. Resultado ya mostrado antes por Mekonnen et al. (2015) al variar la cantidad de cuesco de palta, cáscaras de papaya y aserrín para adsorber iones de cromo (VI). De la misma manera, Rodrigues et al. (2011) varía la cantidad de carbón activado proveniente de palta para adsorber fenol, alcanzando resultados similares.

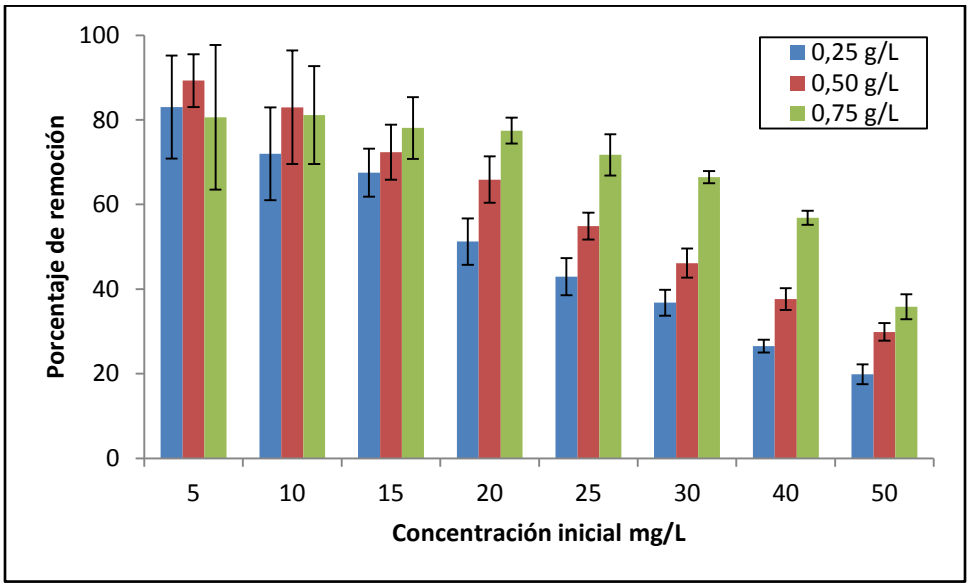

Figura 17: Comparación de la remoción de las 3 concentraciones utilizadas de cuesco de palta molido como agente adsorbente.

Tabla 14: Resultados obtenidos con distintas concentraciones de cuesco de palta molido.

Concentración	Freundlich	Langmuir
0,25 g/L	$k_F = 25{,}673$ $n = 6{,}218$ $SS = 213{,}21$ $R^2 = 0{,}422$	$q_{máx} = 45{,}275$ $k_L = 0{,}788$ $SS = 52{,}90$ $R^2 = 0{,}902$
0,50 g/L	$k_F = 15{,}002$ $n = 4{,}570$ $SS = 43{,}03$ $R^2 = 0{,}863$	$q_{máx} = 31{,}081$ $k_L = 0{,}674$ $SS = 3{,}71$ $R^2 = 0{,}991$
0,75 g/L	$k_F = 9{,}057$ $n = 2{,}222$ $SS = 32{,}76$ $R^2 = 0{,}919$	$q_{máx} = 39{,}308$ $k_L = 0{,}210$ $SS = 4{,}74$ $R^2 = 0{,}989$

En la Tabla 14 se puede observar un resumen de todos los datos obtenidos de los modelos luego de analizar la información experimental con respecto a la isoterma de Langmuir y de Freundlich. Como ya se dijo, para las 3 concentraciones de agente adsorbente utilizadas, el modelo con mejor ajuste corresponde al que utiliza como base la isoterma de Langmuir, teniendo el de 0,50 g/L un ajuste casi perfecto. Esto apunta a que el tipo de adsorción es monocapa, reforzando lo ya explicado.

Efecto del agente adsorbente

La Figura 18 presenta los resultados del porcentaje de remoción obtenido para la misma concentración de carbón y cuesco de palta molido. Se observa que, el carbón alcanza un mayor porcentaje de remoción, en prácticamente todas las concentraciones iniciales medidas (M. P. Elizalde-González & Hernández-Montoya, 2007; Peláez-Cid et al., 2016; Zhu et al., 2016). Debido a la relativa cercanía entre los valores obtenidos, es que se comparan, además, los resultados obtenidos con carbón y con una concentración alta de cuesco de palta.

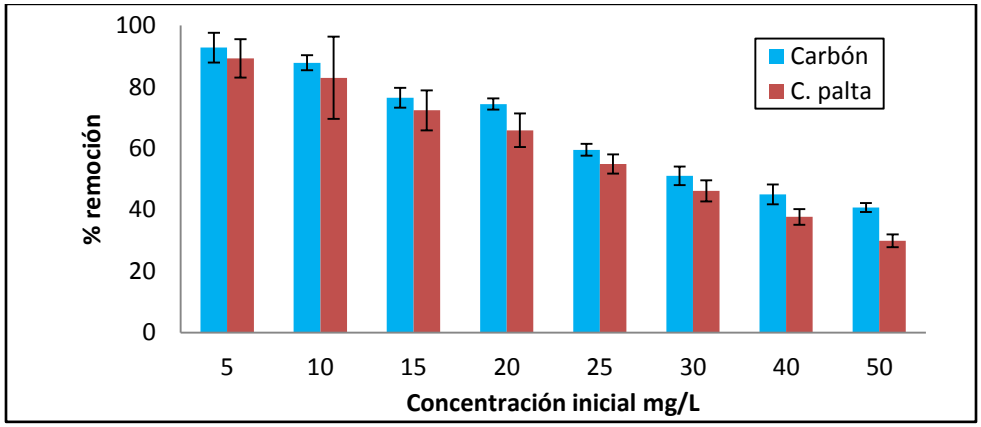

Figura 18: Comparación de la remoción entre la misma concentración de distintos agentes adsorbentes.

La Figura 19 muestra esta comparación, y se puede observar que no existe un comportamiento fijo. Para las concentraciones iniciales de 5, 10, 15 y 20 mg/L las desviaciones estándar se superponen por lo que se asume que el porcentaje de remoción alcanzado por ambas es similar y no existe diferencia estadística. Luego, para las concentraciones iniciales de 25, 30 y 40 mg/L las soluciones con una concentración de cuesco de palta molido de 0,75 g/L alcanzan un mayor porcentaje de remoción. Finalmente, para la concentración inicial de 50 mg/L se tiene que la solución que fue adsorbida por carbón fue la que alcanzó una mayor remoción. De manera preliminar y sin hacer un análisis económico detallado (el cual sería necesario para dar una recomendación), se considera que es más conveniente utilizar una mayor cantidad de cuesco de palta como agente adsorbente, en vez de carbonizarlo para luego utilizarlo.

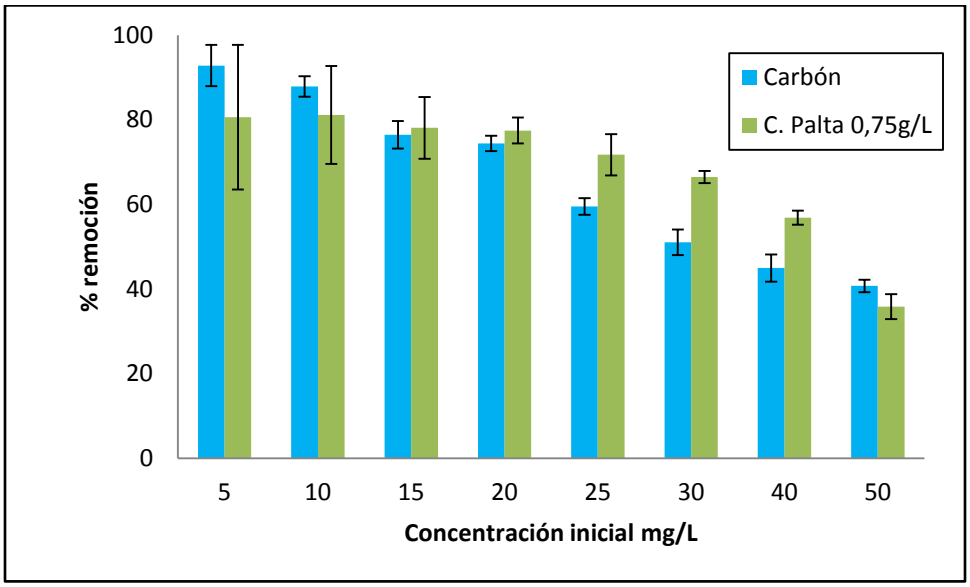

Figura 19: Comparación de porcentaje de remoción entre agentes adsorbentes.

Tabla 15: Resultados obtenidos con cuesco de palta molido y con carbón.

Agente	Freundlich		Langmuir	
Carbón	$k_F = 16{,}288$	$n = 3{,}789$	$q_{máx} = 32{,}914$	$k_L = 0{,}961$
	$SS = 38{,}65$	$R^2 = 0{,}871$	$SS = 12{,}70$	$R^2 = 0{,}966$
C. Palta	$k_F = 9{,}057$	$n = 2{,}222$	$q_{máx} = 39{,}308$	$k_L = 0{,}210$
	$SS = 32{,}76$	$R^2 = 0{,}919$	$SS = 4{,}74$	$R^2 = 0{,}989$

La Tabla 15 contiene el resumen de los datos obtenidos luego de aplicar los modelos basados en las isotermas de Freundlich y Langmuir. La mayor cantidad máxima de adsorción de azul de metileno por gramo de agente adsorbente es alcanzada por el cuesco de palta sin carbonizar, con un valor de 39,308 mg/g. Lo cual refuerza la consideración realizada en el párrafo anterior, de que una mayor

cantidad de cuesco de palta es más eficiente que carbonizar la biomasa. Ambos agentes adsorbentes presentan una adsorción monocapa, por lo que el valor de la cantidad máxima de adsorción es fundamental para tomar la decisión de que agente utilizar.

En la Tabla 16 se presenta una comparación de la cantidad de adsorción máxima de azul de metileno de otras biomasas, con respecto al resultado obtenido con el cuesco de palta. Se observa que algunas de los resultados documentados por Fernandez et al. (2010) superan al cuesco de palta por sobre el 250%. Aunque esta comparación no es justa, puesto que la única similitud es que se trata de agentes adsorbentes provenientes de desechos naturales, no se conoce la composición de estos ni la disponibilidad de uso. Pero se realiza esta comparación, puesto que no se encuentran otros datos con los cual comparar.

Tabla 16: Comparación del resultado obtenido con otros agentes adsorbentes.

Adsorbente	$q_{máx}\frac{mg}{g}$	Comparación $q_{máx}$ palta
Levadura	51,18	165 %
Cáscara de plátano	22,39	72 %
Fibra de coco	121,54	391 %
Chips de conos de ciprés	198,31	638 %
Cuescos de dátiles	79,96	257 %

Variación en el pH inicial

La Figura 20, presenta los resultados obtenidos al variar el pH de las soluciones iniciales de azul de metileno. Se presenta una línea recta (con su respectiva variación) representando la concentración de equilibrio medida para una concentración inicial de 20 mg/L. Se presenta este valor, para tenerlo como base y así, poder comparar los resultados obtenidos. Se analiza que desde el pH 5 hasta el 9, los valores se encuentran, estadísticamente, igualados. El valor “mínimo” del pH 4 es de 8,17 mg/L, mientras que el valor “máximo” de la recta es de 7,93 mg/L; por lo que no se considera dentro del rango anteriormente nombrado.

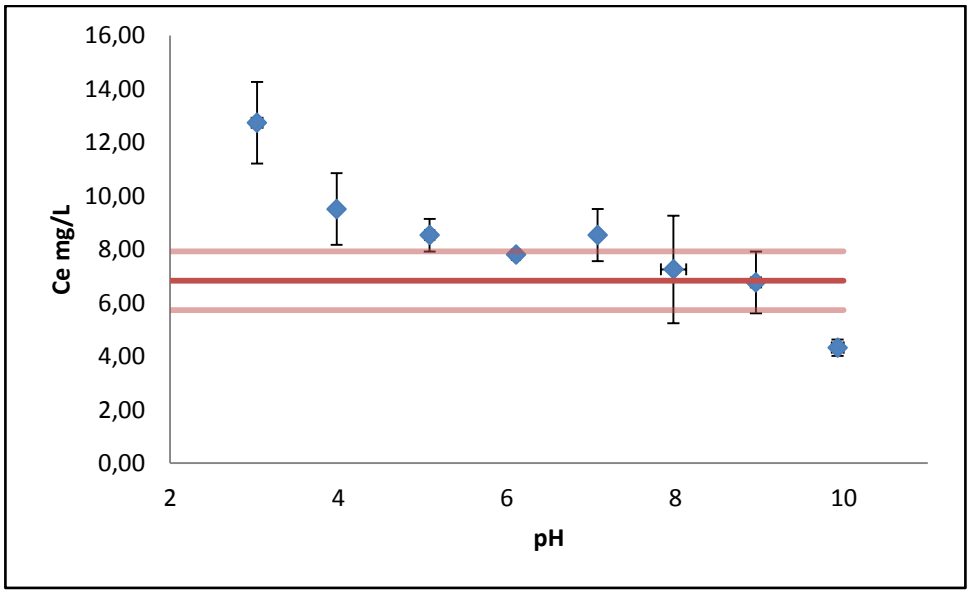

Figura 20: Resultados obtenidos al variar el pH inicial de la solución de azul de metileno.

Dicho esto, es claro que la adsorción de azul de metileno en cuesco de palta disminuye cuando la solución se encuentra a pH ácidos (3 y 4), en cambio, cuando el pH es de 10, se encuentra un aumento en la remoción de este agente contaminante de la solución líquida.

Para analizar esto, es necesario mencionar dos valores: (i) la constante de disociación (pK_a) del azul de metileno es de 3,8 (Chemicalbook, 2012). (ii) El punto de carga cero (pH_{pzc}) del cuesco de palta molido es de 6,4 (Bazzo et al., 2015). La importancia de estos dos valores reside en: (i) Si el pH de la solución es mayor al pK_a del adsorbato, éste se desprotona; y si el pH de la solución es menor al pK_a del adsorbato, éste se protona (Rodrigues et al., 2011); (ii) Si la solución tiene un pH superior al pH_{pzc}, el adsorbente se carga negativamente; y si la solución tiene un pH inferor al pH_{pzc}, el adsorbente se carga positivamente (Rodrigues et al., 2011).

En la Figura 20 se pueden observar 3 zonas. En el pH 3 y 4, se tiene una zona de baja adsorción. En el pH 5, 6 y 7 una zona de adsorción constante. Para el pH 8, 9 y 10 una zona de adsorción alta. Se considerarán 3 tipos de adsorción, por atracción eléctrica, por afinidad con los grupos funcionales presentes en la superficie del cuesco de palta, y por fuerzas de Van der Waals y/o puentes de hidrógeno (Dabrowski, 2001; Rodrigues et al., 2011).

En la primera zona, la solución tiene un pH menor al pK_a del azul de metileno, por lo que este no puede disociarse y formar un catión. El pH de la solución, al ser menor que el pH_{pzc} carga positivamente la superficie del cuesco de palta. Por esta

razón, no existe atracción eléctrica entre ambos. Al no disociarse, el azul de metileno no es retenido por los grupos funcionales en la superficie del cuesco de palta. Por lo que la adsorción presente es debido a fuerzas de Van der Waals y/o puentes de hidrógeno.

En la zona de adsorción constante, se tiene un pH superior al pK_a del azul de metileno, por lo que este se disocia y forma un catión. El rango de pH en esta zona es similar al punto de carga cero, por lo que se asumirá que el agente adsorbente no tiene carga. De esta manera, la atracción eléctrica no ocurre. Como el azul de metileno se transforma en un catión, puede ser retenido por los grupos funcionales presentes. Las fuerzas de Van der Waals y/o los puentes de hidrógeno están presentes.

La zona de adsorción alta es la ideal. El azul de metileno esta disociado, puesto que el pH de la solución es mayor a su pK_a. El cuesco de palta presenta cargas negativas, debido a que el pH de la solución es mayor al punto de carga cero. Como el adsorbato y el adsorbente tienen cargas eléctricas opuestas, se atraen. Los grupos funcionales pueden retener al catión del azul de metileno. Las fuerzas de Van der Waals y/o los puentes de hidrógeno están presentes

Pre-factibilidad y proyecciones

La idea principal de este trabajo de titulación consiste en determinar la capacidad de adsorción del cuesco de palta en soluciones acuosas de azul de metileno, pero la razón final para hacer este estudio es determinar si existe la posibilidad de utilizar este agente adsorbente de manera industrial para remover el colorante de los RILes de industrias textiles, o industrias en general. Otorgando de esta manera valor a lo que hoy es un desecho, como lo es el cuesco de palta.

La concentración máxima de Sustancias Activas de Azul de Metileno que se puede verter en un cuerpo acuoso lacustre corresponde a 10 mg/L (Ministerio Secretaria General de la República, 2001). En la Tabla 17, se presenta, para cada dosificación de agente adsorbente utilizada, la concentración de equilibrio alcanzada, cuando ésta es menor a 10 mg/L. Además, la concentración inicial que tenía la solución, antes de ser tratada con el cuesco de palta.

Tabla 17: Resumen de los resultados obtenidos experimentalmente que cumplen con el decreto 90.

Agente adsorbente	*Conc. Inicial mg/L*	*Conc. Equilibrio mg/L*
Palta 0,25 g/L	15	4,88±0,85
Palta 0,50 g/L	20	6,83±1,10
Palta 0,75 g/L	25	7,07±1,22
Carbón 0,50 g/L	20	5,12±0,37

Se puede observar en esta tabla que el tipo de agente que alcanza una concentración de equilibrio menor a 10 mg/L, con la mayor concentración inicial corresponde al cuesco de palta molido en una concentración de 0,75 g/L. Siendo capaz de limpiar al punto de que se puedan verter sin infringir la normativa chilena, soluciones contaminadas con una concentración de 25 mg de azul de metileno por litro.

Esto concuerda con lo mostrado por la Figura 19, en la cual se puede observar que en términos de porcentaje de remoción alcanzado el uso de cuesco de palta a una concentración de 0,75 mg/L obtiene mejores resultados que el uso de carbón de palta a una concentración de 0,50 mg/L. Se repite lo ya mencionado, lo cual es recomendar la utilización como agente adsorbente cuesco de palta con una concentración de 0,75 mg/L, en vez de una concentración de 0,50 mg/L de la muestra carbonizada (se recuerda que esto es un estimativo, puesto que el estudio económico necesario para realizar una recomendación certera no se aborda en este trabajo).

Ninguna de las condiciones bajo las cuales se llevan a cabo los experimentos de este estudio, presenta una gran dificultad para ser replicada a escala industrial. De todas maneras, se recomienda estudiar el comportamiento de la técnica con una mayor cantidad de solución, luego analizar si los resultados son replicables en una planta piloto. Realizando esto, se puede evitar una falla al momento de escalarlo a nivel industrial.

Uno de los posibles inconvenientes que pueden aparecer es que el estudio se ha realizado en un proceso *batch*, lo cual no es ideal al ser llevado a nivel industrial, puesto que los procesos realizados a este nivel suelen ser continuos. Esto se puede amainar con una buena programación, estanques para acopiar los RILes a tratar y reactores del tamaño necesario para realizar el proceso de remoción. Esto consistiría en conocer exactamente la cantidad de RILes producidos en 24 horas y tener un lugar donde contenerlos antes de que sean tratados por adsorción. Además, el reactor debe ser lo suficientemente grande para tratar un porcentaje importante de los RILes producidos diariamente y así no exista una acumulación excesiva de estos.

Otro de los posibles problemas, es la cantidad de cuesco de palta que se necesitará. Se estima que el uso de agua en la industria textil es de $120\,m^3$ por tonelada de fibra de productos (Anjaneyulu et al., 2005). Asumiendo que se trata de una empresa pequeña, se trata 1 tonelada al día de fibras de producto, se utilizarían 120000 litros de agua. Asumiendo que un 50 % de ella es contaminada con azul de metileno, sería necesario tratar 60000 litros de agua al día, lo cual conllevaría al uso de 45000 gramos de cuesco de palta al día, lo cual en un período de un año corresponderían a menos de 16,5 toneladas; lo cual equivale a menos del 1% de la producción nacional.

Considerando esta cantidad de RILes a tratar, se recomienda instalar 6 estanques cilíndricos con un radio de $3\,m$ y una altura de $1{,}1\,m$, con lo cual se tiene un volumen de, aproximadamente, $30\,m^3$ por estanque. 3 de éstos se utilizarían como reactores para remover el azul de metileno, con 2 se alcanza a cubrir las necesidades, pero se recomienda uno extra poder limpiar, preparar y no detener la limpieza. Los otros 3 se utilizarían para recibir los RILes y así poder solucionar la problemática de no ser un proceso continuo, sino *batch*.

Conclusiones

El estudio de la capacidad de adsorción del colorante azul de metileno utilizando cuesco de palta como agente adsorbente, encuentra que el fenómeno de adsorción ocurre formando una monocapa. Esto se concluye debido a un mejor ajuste de la isoterma obtenida experimentalmente con respecto al modelo propuesto por Langmuir. Además, la isoterma obtenida pertenece al grupo “L2” de la clasificación de Giles, otra confirmación de adsorción formando una monocapa.

La adsorción máxima obtenida, varía según la concentración de agente adsorbente presente en la solución. Por lo que se concluye, que la concentración de agente adsorbente afecta indirectamente a la adsorción. Puesto que una mayor concentración requiere una mayor cantidad de energía para asegurar el contacto entre el adsorbato y el adsorbente.

Se determina que dentro del rango de pH estudiado (3 – 10), la mayor remoción es alcanzada cuando la solución inicial tiene un pH básico, superior a 8. Confirmándose lo esperado al estudiar la constante de disociación del azul de metileno y el punto de carga cero del cuesco de palta.

Al considerar todos los resultados obtenidos, se considera factible la valorización del cuesco de palta como agente adsorbente para remover azul de metileno. Se recomienda utilizar una concentración de 0,75 g/L.

Bibliografía

(1980). *Constitución Política de la República de Chile.*

Ademoroti, C. M. A., Ukponmwan, D. O., & Omode, A. A. (1992). Studies of textile effluent discharges in Nigeria. *International Journal of Environmental Studies*, *39*, 291–296. https://doi.org/10.1080/00207239208710704

Anjaneyulu, Y., Chary, N. S., & Suman Raj, S. (2005). Decolourization of Industrial Effluents – Available Methods and Emerging Technologies – A Review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, (November 2005). https://doi.org/10.1007/s11157-005-1246-z

ASTM International. (2004). Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique. *ASTM Standards*, *15*(1), 1–4. https://doi.org/10.1520/D3860-98R08.2

Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (1987). *Fenómenos de transporte*.

Brunauer, S. (1943). The Adsorption of Gases and Vapors. Physical Adsorption. *Princeton University Press*, *1*, 528.

Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, *60*(1), 309–319. https://doi.org/citeulike-article-id:4074706\rdoi: 10.1021/ja01269a023

Chojnacka, K. (2010). Biosorption and bioaccumulation - the prospects for practical applications. *Environment International*, *36*(3), 299–307. https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.12.001

Cortazar-martínez, A., González-ramírez, C. A., Coronel-olivares, C., Escalante-lozada, J. A., Castro-rosas, J., & Villagómez-ibarra, J. R. (2012). Biotechnology applied to the degradation of textile industry dyes, *28*(2), 187–199.

Crisa, F., Genovese, M., Smedile, F., Russo, D., Catalfamo, M., Yakimov, M., … Denaro, R. (2016). Bioremediation technologies for polluted seawater sampled after an oil-spill in Taranto Gulf (Italy): A comparison of biostimulation , bioaugmentation and use of a washing agent in microcosm studies. *Marine Pollution Bulletin*, *106*(1–2), 119–126. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.03.017

Dabas, D., Shegog, R. M., Ziegler, G. R., & Lambert, J. D. (2017). Avocado (Persea Americana) Seed as a Source of Bioactive Phytochemicals. *Current Pharmaceutical Design*, *19*(34), 6133–6140.

Dabrowski, A. (2001). Adsorption - From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, *93*(1–3), 135–224. https://doi.org/10.1016/S0001-

8686(00)00082-8

De Boer, J. H., & Zwicker, C. (1929). Adsorption als Folge von Polarisation . *Phys. Chemie*, *3*, 407–418.

Díaz-muñoz, L. L., Bonilla-petriciolet, A., Reynel-ávila, H. E., Mendoza-castillo, D. I., México, T. N. De, & Aguascalientes, I. T. De. (2016). Sorption of heavy metal ions from aqueous solution using acid-treated avocado kernel seeds and its FTIR spectroscopy characterization. *Journal of Molecular Liquids*, *215*, 555–564. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.022

DragonLab. (2010). DragonLab. Recuperado el 8 de abril de 2017, de http://www.dragon-lab.com/en/

Elizalde-González, M. P., & Hernández-Montoya, V. (2007). Characterization of mango pit as raw material in the preparation of activated carbon for wastewater treatment. *Biochemical Engineering Journal*, *36*(3), 230–238. https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.02.025

Elizalde-González, M. P., Mattusch, J., Peláez-Cid, A. A., & Wennrich, R. (2007). Characterization of adsorbent materials prepared from avocado kernel seeds: Natural, activated and carbonized forms. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *78*(1), 185–193. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.06.008

Fernandez, M. E., Nunell, G. V., Bonelli, P. R., & Cukierman, A. L. (2010). Effectiveness of Cupressus sempervirens cones as biosorbent for the removal of basic dyes from aqueous solutions in batch and dynamic modes. *Bioresource Technology*, *101*(24), 9500–9507. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.102

Geankoplis, C. J. (1998). *Procesos de transporte y operaciones unitarias*.

Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1958). Studies in Adsorption. Part XI.* A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids, *846*.

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

Hanna Instruments. (2010). Hanna Instruments. Recuperado el 8 de abril de 2017, de http://www.hannainst.es/catalogo-productos/

IARC. (2016). Methylene blue. In *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* (Vol. 108, pp. 155–183).

Jahandar Lashaki, M., Atkinson, J. D., Hashisho, Z., Phillips, J. H., Anderson, J. E.,

& Nichols, M. (2016). The role of beaded activated carbon's pore size distribution on heel formation during cyclic adsorption/desorption of organic vapors. *Journal of Hazardous Materials*, *315*, 42–51. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.071

Langmuir, I. (1918). The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, *40*(9), 1361–1403. https://doi.org/doi: 10.1021/ja02242a004

Lesmana, S. O., Febriana, N., Soetaredjo, F. E., Sunarso, J., & Ismadji, S. (2009). Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. *Biochemical Engineering Journal*, *44*(1), 19–41. https://doi.org/10.1016/j.bej.2008.12.009

Liu, X. J., Shi, Y. F., Kalbassi, M. A., Underwood, R., & Liu, Y. S. (2013). Water vapor adsorption isotherm expressions based on capillary condensation. *Separation and Purification Technology*, *116*, 95–100. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.05.020

Lowitz, J.T. (1786). *Chemische Annalen.* 1, 211.

Mahamad, M. N., Zaini, M. A. A., & Zakaria, Z. A. (2015). Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *102*(March 2015), 274–280. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.03.009

Malik, A. (2004). Metal bioremediation through growing cells. *Environment International*, *30*(2), 261–278. https://doi.org/10.1016/j.envint.2003.08.001

Mekonnen, E., Yitbarek, M., & Soreta, T. R. (2015). Kinetic and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Cr (VI) onto Some Selected Local Adsorbents. *South African Journal of Chemistry*, *68*, 45–52.

Merck. (2015). Merck. Recuperado el 15 de septiembre de 2016, de www.merckmillipore.com

Ministerio secretaría general de la presidencia. (1994). Aprueba ley sobre bases generales del medio ambiente.

Ministerio secretaría general de la presidencia. (2001). Establece normas de emisión para la regulación de contaminantes asociados a descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales.

Ministerio secretaría general de la presidencia. (2003). Establece norma de emisión de resiudos líquidos a aguas subterráneas.

Moulinex. (2015). Moulinex. Recuperado el 8 de abril de 2017, de http://moulinex.cl/picadoras/

National Instuties of Health. (2015). PubChem Open Chemistry Database.

Recuperado el 26 de septiembre de 2016, de https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/methylene-blue

Nyscopes. (2011). Nyscopes. Recuperado el 8 de abril de 2017, de http://www.nyscopes.com/

ODEPA. (2016). ODEPA. Recuperado el 12 de octubre de 2016, de www.odepa.cl/estadisticas/

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

Polanyi, M. (1963). The Potential Theory of Adsorption Authority in science has its uses and its dangers. *Science*, *141*, 1010–1013.

Robens, E. (1994). Some intriguing items in the history of adsorption. *Studies in Surface Science and Catalysis*, *87*(C), 109–118. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63070-0

Rodrigues, L. A., da Silva, M. L. C. P., Alvarez-Mendes, M. O., Coutinho, A. dos R., & Thim, G. P. (2011). Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. *Chemical Engineering Journal*, *174*(1), 49–57. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.027

Santamarina, J. C., Klein, K. a, Wang, Y. H., & Prencke, E. (2002). Specific surface: determination and relevance. *Canadian Geotechnical Journal*, *39*(1), 233–241. https://doi.org/10.1139/t01-077

Seader, J., Henley, E., & Roper, K. (2011). *Separation Process Principles Chemical and Biochemical Operations*.

SINIA. (2013). SINIA. Recuperado el 15 de septiembre de 2016, de www.sinia.mma.gob.cl

The NIST Reference on Constant, Units, and Uncertainty. (2012). NIST. Recuperado el 22 de septiembre de 2016, de http://physics.nist.gov/cgi-bin/cu/Value?k|search_for=boltzmann

The Observatory of Economic Complexity. (2016). The Observatory of Economic Complexity. Recuperado el 12 de octubre de 2016, de www.atlas.media.milt.edu

UNECE. (2014). UNECE. Recuperado el 26 de septiembre de 2016, de http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/pictograms.html

Turhan, K., & Turgut, Z. (2009). Decolorization of direct dye in textile wastewater by ozonization in a semi-batch bubble column reactor. *Desalinisation*, *242*(1–

3), 256–263. https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.05.005

Vijayaraghavan, K., & Yun, Y. S. (2008). Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, *26*(3), 266–291. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.02.002

Wang, Q., Wei, W., Gong, Y., Yu, Q., Li, Q., Sun, J., & Yuan, Z. (2017). Science of the Total Environment Technologies for reducing sludge production in wastewater treatment plants : State of the art. *Science of the Total Environment*, *587–588*, 510–521. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.203

World Health Organization. (2011). *Guidelines for Drinking-water Quality*.

Zhu, Y., Kolar, P., Shah, S. B., Cheng, J. J., & Lim, P. K. (2016). Avocado seed-derived activated carbon for mitigation of aqueous ammonium. *Industrial Crops and Products*, *92*, 34–41. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.07.016

Zsigmondy, R. (1911). Über die struktur des gels der kieselsaure, Theorie der entwasserung. *Zeitschrift Für Anorganischeund Allgemeine Chemie*, *71*, 256–377.

Anexos

Equipos utilizados

Procesadora de alimentos

La procesadora de alimentos utilizada corresponde a la picadora "La Moulinette XXL", la cual tiene una potencia de $1000\ W$ y una capacidad de $550\ mL$ en su *bowl* transparente y hermético.

Figura 21: Detalle del folleto de la procesadora de alimentos utilizada.
Fuente: (Moulinex, 2015).

Horno de calcinación

El equipo utilizado para la carbonización de los cuescos de palta es un horno de calcinación cilíndrico, con las siguientes dimensiones: $22\ cm$ de largo, un diámetro externo de $14\ cm$ y uno interno de $6\ cm$. Es de cerámica con soportes de ladrillo refractario. Puede alcanzar una temperatura máxima de $1050\ °C$, la cual es controlada a través de un PI. En la abertura se utiliza lana de cuarzo como agente aislante.

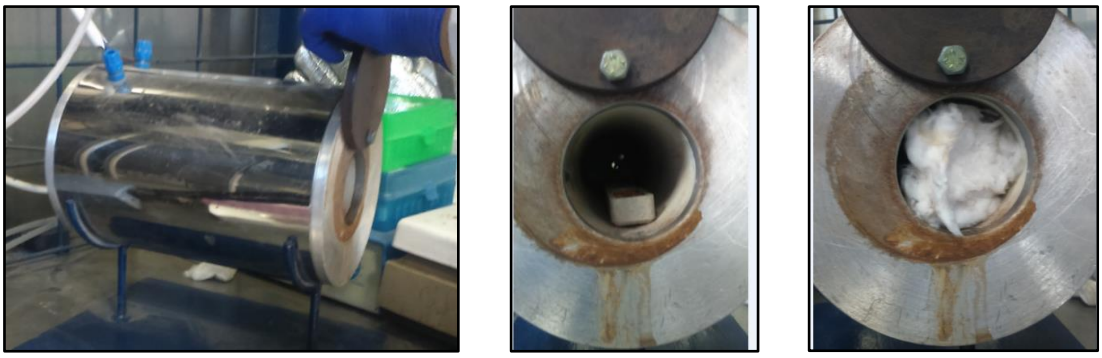

Figura 22: (Izquierda) Vista del horno completo. (Centro) Vista de la abertura del horno con los cuescos de palta dentro. (Derecha) Vista de la abertura del horno con el aislante.

Espectrofotómetro

El espectrofotómetro utilizado para medir la absorbancia de las muestras es uno modelo OPTIZEN POP de la marca *Mecasys*. Tiene un rango de longitud de onda entre 190 y $1100\,nm$, una velocidad máxima de escaneo de $4000\ {}^{nm}/_{min}$, fuentes de luz de tungsteno-halógeno y lámpara de deuterio, 8 portaceldas rotatorios, se utilizan celdas de plástico, dimensiones de 433 x 381 x 180 mm y un peso de 8 kilogramos.

Figura 23: Imagen de referencia del OPTIZEN POP.
Fuente: (Nyscopes, 2011).

Shaker

El *shaker* utilizado corresponde al equipo "*Orbital Shaker* SK-O330-Pro" de *Dragon Laboratory Instruments Limited*, el cual tiene un rango de velocidad de $100 - 500\,rpm$, un *timer* incorporado de $1 - 1199\,min$, una carga máxima de $7{,}5\,kg$, una potencia de $30\,W$, y dimensiones de $420\,x\,370\,x\,100\,mm$, en el cual se pueden agitar hasta 9 matraces de $250\,mL$ usando una plataforma universal.

Figura 24: Imagen de referencia del *shaker* usado.
Fuente: (DragonLab, 2010).

pH-metro

Para la medición de pH se utiliza un medidor de pH multiparámetro *Edge* de Hanna Instruments. Con una rango de -2,00 a 16,00 pH, una resolución de 0,01 pH. Mide el pH a través de un electrodo "HI 11310 Intelligent pH".

Figura 25: Imagen referencial de pH-metro utilizado.
Fuente: (Hanna Instruments, 2010).

Equipo filtración

Para la filtración se utilizan tres implementos distintos: la bomba de vacío, un sistema de filtración aséptica y los filtros.

La bomba de vacío es del modelo “SU-660” de la empresa taiwanesa *Gemmy Industrial Corp.* la cual cuenta con un regulador de vacío análogo y un manómetro (también análogo). Además tiene un frasco graduado incorporado para prevenir que ingrese fluido al sistema de bombeo.

El sistema de filtración aséptico de la marca Merck Millipore de nombre comercial “Sterifil” está hecho de polisulfona, tiene un diámetro de filtración de $47\ mm$ y un área de filtración de $13{,}8\ cm^2$y una altura de $20{,}3\ cm$. En la Figura 26 se puede observar una filtración llevándose a cabo.

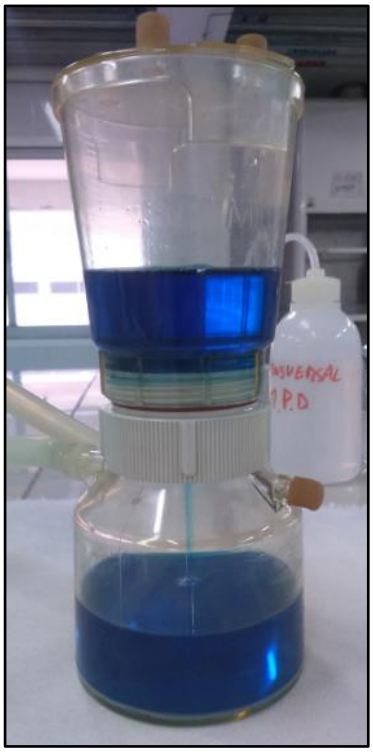

Figura 26: Sistema de filtración en uso.

Los filtros utilizados provienen de la empresa Sartorius Stedim Biotech, están hechos de nitrato de celulosa, tienen un diámetro de $47\ mm$, un tamaño de poro de $0{,}45\ \mu m$ y fueron esterilizados en diciembre del año 2012.

Resultados obtenidos

Tabla 18: Resultados obtenidos para modelar la curva de absorción versus concentración.

Concentración mg/L	*Absorbancia -*
3,000	0,598
2,000	0,444
1,000	0,225
0,800	0,177
0,700	0,164
0,600	0,137
0,500	0,118
0,400	0,092
0,300	0,072
0,200	0,047
0,100	0,024
0,050	0,015
0,010	0,006
0,005	0,002

Tabla 19: Valores obtenidos para determinar la cinética del proceso.

Exp.	*Tiempo h*	*Absorbancia -*	*Conc. (t) Mg/L*	*Adsorción (t) mg/g*	*% remoción (t)*
1	2	0,130	14,636	10,728	26,821
2	2	0,123	13,782	12,437	31,091
3	4	0,117	13,050	13,901	34,752
4	4	0,128	14,392	11,216	28,041
5	7	0,115	12,806	14,389	35,972
6	7	0,130	14,636	10,728	26,821
7	10	0,103	11,342	17,317	43,292
8	10	0,116	12,928	14,145	35,362
9	15	0,081	8,657	22,685	56,713
10	15	0,101	11,098	17,805	44,512
11	19	0,074	7,803	24,393	60,983
12	19	0,062	6,339	27,321	68,304

Tabla 20: Datos obtenidos utilizando 0,50 g/L de cuesco de palta como agente adsorbente.

Con. Inicial mg/L	*Absorbancia -*	*Conc. Equi. Mg/L*	*Adsorción mg/g*	*% remoción*
5	0,056	0,224	9,551	95,514
10	0,013	0,361	19,278	96,391
15	0,036	3,167	23,666	78,886
20	0,057	5,729	28,542	71,354
25	0,096	10,488	29,025	58,050
30	0,134	15,124	29,752	49,587
40	0,206	23,908	32,183	40,229
50	0,289	34,035	31,930	31,930
5	0,017	0,849	8,302	83,022
10	0,035	3,045	13,910	69,550
15	0,052	5,119	19,762	65,872
20	0,075	7,925	24,149	60,373
25	0,109	12,074	25,853	51,706
30	0,151	17,198	25,604	42,674
40	0,223	25,983	28,035	35,044
50	0,306	36,109	27,782	27,782

Tabla 21: Datos obtenidos utilizando 0,25 g/L de cuesco de palta como agente adsorbente.

Con. Inicial mg/L	*Absorbancia -*	*Conc. Equi. Mg/L*	*Adsorción mg/g*	*% remoción*
5	0,012	0,239	19,04	95,22
10	0,024	1,703	33,19	82,97
15	0,043	4,021	43,92	73,19
20	0,081	8,657	45,37	56,71
25	0,136	15,368	38,53	38,53
30	0,158	18,052	47,79	39,83
40	0,256	30,009	39,96	24,98
50	0,329	38,915	44,34	22,17
5	0,022	1,459	14,16	70,82
10	0,042	3,899	24,40	61,01
15	0,057	5,729	37,08	61,81
20	0,099	10,854	36,59	45,73
25	0,118	13,172	47,31	47,31
30	0,173	19,882	40,47	33,73
40	0,246	28,789	44,85	28,03
50	0,348	41,233	35,07	17,53

Tabla 22: Datos obtenidos utilizando 0,75 g/L de cuesco de palta como agente adsorbente.

Con. Inicial mg/L	*Absorbancia -*	*Conc. Equi. Mg/L*	*Adsorción mg/g*	*% remoción*
5	0,011	0,117	6,51	97,66
10	0,016	0,727	12,36	92,73
15	0,028	2,191	17,08	85,39
20	0,042	3,899	21,47	80,50
25	0,078	8,291	22,28	66,83
30	0,089	9,633	27,16	67,89
40	0,157	17,930	29,43	55,18
50	0,285	33,547	21,94	32,91
5	0,025	1,825	4,23	63,50
10	0,035	3,045	9,27	69,55
15	0,046	4,387	14,15	70,75
20	0,052	5,119	19,84	74,40
25	0,058	5,851	25,53	76,60
30	0,096	10,488	26,02	65,04
40	0,146	16,588	31,22	58,53
50	0,261	30,619	25,84	38,76

Tabla 23: Datos obtenidos utilizando 0,50 g/L de cuesco de palta carbonizado como agente adsorbente.

Con. Inicial mg/L	*Absorbancia -*	*Conc. Equi. Mg/L*	*Adsorción mg/g*	*% remoción*
5	0,011	0,117	9,77	97,66
10	0,018	0,971	18,06	90,29
15	0,035	3,045	23,91	79,70
20	0,055	5,485	29,03	72,57
25	0,089	9,633	30,73	61,47
30	0,123	13,782	32,44	54,06
40	0,18	20,736	38,53	48,16
50	0,247	28,911	42,18	42,18
5	0,015	0,605	8,79	87,90
10	0,022	1,459	17,08	85,41
15	0,043	4,021	21,96	73,19
20	0,049	4,753	30,49	76,23
25	0,097	10,610	28,78	57,56
30	0,138	15,612	28,78	47,96
40	0,201	23,298	33,40	41,75
50	0,259	30,375	39,25	39,25

Tabla 24: Datos obtenidos al variar el pH inicial de la solución.

pH	*pH real*	*Absorbancia -*	*Conc. Equi. mg/L*	*Adsorción mg/g*
3	2,97	0,102	11,220	17,561
4	4,01	0,077	8,169	23,661
5	5,14	0,085	9,145	21,709
6	6,16	0,075	7,925	24,149
7	7,05	0,088	9,511	20,977
8	7,83	0,086	9,267	21,465
9	8,9	0,075	7,925	24,149
10	10	0,048	4,631	30,738
3	3,1	0,127	14,270	11,460
4	3,95	0,099	10,854	18,293
5	5,03	0,075	7,925	24,149
6	6,06	0,073	7,681	24,637
7	7,11	0,072	7,559	24,881
8	8,13	0,053	5,241	29,518
9	9,02	0,056	5,607	28,786
10	9,86	0,043	4,021	31,958