

2018

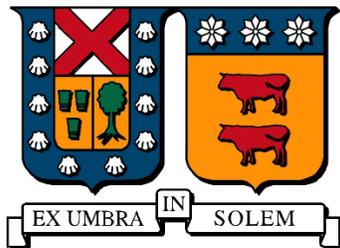
DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO EN SOLUCIÓN ACUOSA DE HUESO DE PALTA Y CARBÓN DE HUESO DE PALTA

OSORIO RENCORET, EFRÉN RODRIGO

<http://hdl.handle.net/11673/42591>

Repositorio Digital USM, UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL



DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO EN SOLUCIÓN ACUOSA DE HUESO DE PALTA Y CARBÓN DE HUESO DE PALTA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

EFREN RODRIGO OSORIO RENCORET

PROFESOR GUÍA:
MARÍA PAZ DOMÍNGUEZ DOMÍNGUEZ

PROFESORES CORREFERENTES:
NÉSTOR ESCALONA BURGOS
PAULA GUERRA PINTO

Esta página se ha dejado en blanco intencionalmente

AGRADECIMIENTOS

Comenzaré por agradecer a la Universidad, hogar por todos estos años de crecimiento humano y profesional; al IQA, por facilitar las herramientas o el desarrollo de estas, para esta nueva etapa que se avecina; a docentes y académicos, en especial a aquellos se salían de los límites del contenido e incorporaban visiones prácticas, ideológicas o simplemente encontraban su pasión en la cotidianidad de la vida y a los apoyos, junto con Aileen, cuya presencia, palabras, chistes e historias lograban causar un ambiente más cálido.

Al Profesor Néstor, por su disponibilidad y su generosidad del conocimiento de su área.

A la Profesora Paula, por su ternura en su estilo de enseñanza y la confianza para ser su ayudante.

A la Profesora María Paz, por las oportunidades de trabajar junto a ella, por la confianza, las enseñanzas humanas y por poder abrir las posibilidades de una nueva línea dentro del Campus Santiago.

A mis compañeros de Universidad, de todas las generaciones que conocí, que han sido apoyo, alegrías, aventuras, experiencias e historias.

A la tía Charito, cuyos pancitos con yapa me sirvieron para sobrevivir de mejor forma hasta los 13-14's y a Don Lorenzo.

A mis amigos, desde Panchito, del colegio, pasando por los Cepechistas (aunque aquí hay unos que están de más chicos y otros que nunca fueron al preu), tantos varios del EJE, los delegados de la AChEIQ, porque toda esta variedad humana me ha llenado de alegrías y complicidades.

Por aquellos que ya no están, ya sea en el círculo cercano o físicamente, pues su huella está en mi corazón.

A mi familia, siempre presente en todo momento, incluso cuando he estado ermitaño y alejado. Desde mis bisabuelos, cuyas historias llegan como gestas heroicas, mis abuelos cuyo impulso por salir adelante y cambiar su situación continuará más allá de sus nietos y mis padres que en su infinito amor y paciencia no solo gestaron a un loco más para este mundo, sino que también a una loca trasandina, que más de una vez me sorprendió con una madurez superior a la mía y a mi polola, cuya compañía y amor han sido un sustento adicional.

Y finalmente... a la Jeamy, que en estos años ha sido, profesora, maestra, amiga, familia y se la ha jugado constantemente.

A mis ancestros que aportaron el ayer, las casualidades que enriquecen el hoy y el futuro, siempre incierto y lleno de sorpresas.



RESUMEN

El crecimiento poblacional y manufactura de productos genera la descarga de grandes volúmenes de residuos industriales líquidos (RILES), que se caracterizan por su carga de contaminantes. Esto motiva a los Estados a generar un marco legal que norma la calidad de estas descargas, lo que impulsa el desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento de los RILES. Un tratamiento innovador, es la adsorción con residuos agrícolas que destaca por su bajo costo de adquisición y operación, altas eficiencias y versatilidad.

En Chile se consumen en torno a 90.000 toneladas de palta. De su procesamiento, se estima que se generan entre 800 y 2.000 toneladas de hueso, que terminan como compost o en rellenos sanitarios, sin embargo, este material posee diversos grupos funcionales y una estructura volátil, características que lo vuelven atractivo como precursor de adsorbentes. El presente trabajo tiene como objetivo evaluar el potencial de adsorción de un contaminante orgánico de baja polaridad, azul de metileno (AM), de tres materiales: hueso seco (HC) y carbones producidos a distintas temperaturas (CAR400 y CAR500).

Los materiales fueron caracterizados a través de pH, punto de carga cero e isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno y fueron evaluados a través de ensayos cinéticos e isothermas de adsorción/desorción en fase acuosa, estos ensayos se llevaron a cabo en sistemas batch, contactando 2 g/L de adsorbente y modificando la concentración de adsorbato a una temperatura constante de 25°C. La concentración de AM se midió a través de espectrofotometría y la cantidad adsorbida se calculó por diferencia entre la concentración inicial y final de AM en solución. Los resultados de la cinética fueron ajustados a cinéticas de pseudo-primero y pseudo-segundo orden, mientras que los resultados de las isothermas se contrastaron con los modelos de Freundlich, Langmuir y la clasificación cualitativa de Giles.

A partir de estos ensayos, se determinó que existe una relación directa entre la temperatura de carbonización y la reducción de las propiedades ácidas de los adsorbentes junto con el aumento del área específica de los materiales. También se encontró que la cinética de HC se ajusta mejor a al modelo de pseudo-segundo orden, mientras que los carbones al de pseudo-primero, asociándolo a que el fenómeno de adsorción sigue distintos caminos entre la materia cruda y carbonizada. Durante, los ensayos de adsorción sobre HC se observó la formación de una suspensión de aglomerados de AM, por lo que se dice que logra una capacidad específica de adsorción aparente de 16 mg/g, mientras que los carbones alcanzan una adsorción máxima en equilibrio 2 mg/g, dentro del rango de estudios, se presume que la presencia de cargas superficiales domina estos resultados, se destaca que el modelo de Langmuir se ajustó mejor a la respuesta de todos los adsorbentes.

A partir de los resultados se encuentra que el HC es un adsorbente promisorio a nivel nacional, por su abundancia y propiedades. Se propone profundizar los estudios en el uso del material crudo, variando tamaño de partícula y analizando en detalle los aglomerados observados. Además de efectuar extracciones de aceites previo carbonizaciones; activación para el material crudo y carbonizado y verificar si el envejecimiento del material afecta a su rendimiento.



ABSTRACT

The population growth and product manufacturing generate the discharge of large volumes of industrial liquid waste, which are characterized by their load of contaminants. This motivates the States to generate a legal framework that regulates the quality of these discharges, which drives the development of new technologies for the treatment of the wastewater. An innovative treatment is the adsorption with agricultural residues that stands out for its low cost of acquisition and operation, high efficiencies, and versatility.

In Chile, around 90,000 tons of avocado are consumed. Of its processing, it is estimated that between 800 and 2,000 tons of stone are generated, which end up as compost or landfills, however, this material has several functional groups and a volatile structure, characteristics that make it attractive as a precursor of adsorbents. The objective of this work is to evaluate the adsorption potential of an organic contaminant of low polarity, methylene blue (AM), of three materials: dry stone (HC) and carbons produced at different temperatures (CAR400 and CAR500).

The materials were characterized through pH, point of zero charge and isotherm of adsorption/desorption of nitrogen and were evaluated through kinetic and isothermal tests of adsorption/desorption in aqueous phase, these tests were carried out in batch systems, contacting 2 g/L of adsorbent and modifying the adsorbate concentration at a constant temperature of 25 °C. The AM concentration was measured by spectrophotometry and the adsorbed amount was calculated by the difference between the initial and final concentration of AM in solution. The results of the kinetics were adjusted to pseudo-first and pseudo-second order models, while the results of the isotherms were contrasted with the Freundlich, Langmuir models and the qualitative classification of Giles.

From these tests, it was determined that there is a direct relationship between the carbonization temperature and the reduction of the acid properties of the adsorbents together with the increase in the specific surface area of the materials. It was also found that the kinetics of HC fits better to the pseudo-second order model, while the carbons to the pseudo-first order model, which is associated with the phenomenon of adsorption follows different paths between raw and carbonized matter. During the adsorption tests on HC formation of a suspension of agglomerates of HC was observed, so that said it achieves a specific capacity apparent adsorption of 16 *mg/g* while chars reach a maximum equilibrium adsorption 2 *mg/g*, within the range of studies, it is presumed that the presence of surface charges dominates these results, in addition it is emphasized that the Langmuir model was better adjusted to the response of all the adsorbents..

From the results it is found that HC is a promising adsorbent at a national level, due to its abundance and properties. It is proposed to deepen studies on the use of raw material, varying particle size and analyzing in detail the agglomerates observed. In addition to oil extractions after carbonization; activation for the raw and carbonized material and verify if the aging of the material affects its performance.



ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. ANTECEDENTES	1
1.1.1. SITUACIÓN DEL AGUA.....	1
1.1.2. TRATAMIENTO DEL AGUA.....	3
2. MARCO TEÓRICO	5
2.1.1. ADSORCIÓN	5
2.1.1.1. FUNDAMENTOS	5
2.1.1.2. POROSIDAD	5
2.1.1.3. ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE GASES	6
2.1.1.4. MODELOS MATEMÁTICOS PARA ISOTERMAS DE GASES.....	8
2.1.1.5. ADSORCIÓN EN FASE LÍQUIDA	9
2.1.1.6. CINÉTICAS DE ADSORCIÓN.....	11
2.1.1.7. ADSORBATOS ESTÁNDARES	12
2.1.2. CARBONIZACIÓN	13
2.1.3. ESTADO DEL ARTE	14
2.1.3.1. RESIDUOS AGRÍCOLAS COMO MATERIAL ADSORBENTE.....	14
2.1.3.2. HUESO DE PALTA COMO RESIDUO	14
2.1.3.3. HUESO DE PALTA COMO MATERIAL ADSORBENTE	15
2.1.3.3.1. ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES INORGÁNICOS	17
2.1.3.3.2. ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS.....	18
3. OBJETIVOS	20
3.1. OBJETIVO GENERAL.....	20
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
4. METODOLOGÍA.....	21
4.1. PREPARACIÓN DE ADSORBENTE	21
4.1.1. RECOLECCIÓN Y PRETRATAMIENTO DE HUESO DE PALTA.....	21
4.1.2. PUESTA EN MARCHA REACTOR TERMOQUÍMICO	23
4.1.3. PRODUCCIÓN DE CARBONES	23
4.2. ÁREA BET Y POROSIDAD	25
4.3. pH DE ADSORBENTE	25
4.4. SOLUCIONES MADRE – CURVA DE CALIBRACIÓN.....	25
4.5. CINÉTICA DE ADSORCIÓN.....	26
4.6. ISOTERMA DE ADSORCIÓN EN FASE ACUOSA	27



4.7. PUNTO DE CARGA CERO.....	27
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
5.1. RESULTADOS GENERALES.....	28
5.1.1. RENDIMIENTO DE CARBONIZACIÓN	28
5.1.2. CURVA DE CALIBRACIÓN	29
5.1.3. pH DE ADSORBENTE Y PUNTO DE CARGA CERO	30
5.1.4. ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE NITRÓGENO	30
5.2. CINÉTICA DE ADSORCIÓN	32
5.2.1. CINÉTICA CON HC.....	32
5.2.2. CINÉTICA CON CAR500.....	34
5.2.3. CINÉTICA CON CAR400.....	36
5.2.4. ANÁLISIS GLOBAL	38
5.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	38
5.3.1. ISOTERMA CON HC.....	39
5.3.2. ISOTERMA CON CAR400.....	40
5.3.3. ISOTERMA CON CAR500.....	42
5.3.4. ANÁLISIS GLOBAL	44
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	46
6.1. CONCLUSIONES	46
6.2. RECOMENDACIONES.....	46
7. BIBLIOGRAFÍA.....	47
I. Anexo: Gráficos complementarios	57



ÍNDICE DE IMÁGENES

Figura 1.1-1: Número de meses por año en que la demanda humana de agua supera a los excedentes acuíferos naturales. (Modificado de (M. M. Mekonnen & Hoekstra, 2016))	1
Figura 1.1-2: Comparación entre oferta y demanda del recurso hídrico, a lo largo de Chile (MOP, 2012)	2
Figura 1.1-3: (a) Destino del uso del agua en el mundo (Modificado de (WWAP, 2017)); (b) Extracciones en Chile y sector que lo explota (Fuente:(MOP, 2012)).	3
Figura 2-1: Esquema de clasificación de isotermas de adsorción de gases propuestas por IUPAC, modificado de (Klobes, Meyer, & Monro, 2006).....	6
Figura 2-2: Esquema de clasificación de ciclos de histéresis en isotermas de adsorción de gases propuestas por IUPAC, modificado de (Tang et al., 2015).....	7
Figura 2-3: Clasificación cualitativa de Isotermas en fase líquida, según Giles (Giles, MacEwan, Nakhwa, & Smith, 1960).....	10
Figura 2-4: Anatomía de la palta (Modificado de www.t13.cl).....	15
Figura 4.1-1: Resultados y equipos utilizados en pretratamiento de biomasa (a) hueso de palta sin tegumento (izq.) y residuo de la etapa (der.); (b) Estufa convectiva marca ZHICHENG modelo ZXFD-A5040 (Fuente: www.zhichengyq.com); (c) Procesadora 1,2,3 Moulinex, DP800 (Fuente: moulinex.cl); (d) Tamizadora Orto Alresa OASS 203 (Fuente: http://www.mainsolutions.eu); (e) Almacenamiento de biomasa en bolsa plástica hermética.....	22
Figura 4.1-2: Montaje de reactor termoquímico para su operación.	23
Figura 4.1-3: Biomasa alimentada a reactor (a) y carbón obtenido (b).	24
Figura 4.3-1: (a) Placa agitadora-calefactora HSC, marca VELP (Fuente: www.velp.com), (b) pHmetro RoHS modelo PH-009 (Fuente: amazon.com).	25
Figura 4.4-1: (a) Balanza semi analítica ragwag C1000 (Fuente: http://radwagusa.com) y (b) Espectrofotómetro optizen pop de mecasys (Fuente: http://english.mecasys.co.kr). ..	26
Figura 4.5-1: (a) Shaker Dragonlab SK-O330 y (b) Bomba de vacío Gemmy SU 660.....	27
Figura 5-1: Rendimiento promedio de carbonización, barras de error corresponden al intervalo de confianza ().....	28
Figura 5-2: Curva de calibración para azul de metileno a longitud de onda de 664 nm, barras de error corresponde a intervalo de confianza con un 95% de certeza.	29
Figura 5-3: Isotherma de adsorción de N ₂ para CAR400.	31
Figura 5-4: Imágenes de batch's de HC en contacto con soluciones de AM. Puntos turbios corresponden a fenómeno observado.....	32
Figura 5-5: Cinética de adsorción aparente de AM en HC, para concentración inicial de 18 mg/L, los puntos corresponden a los promedios de las mediciones (N=3).	33
Figura 5-6: Cinética experimental y modelos obtenidos a través de regresión lineal.....	34



Figura 5-7: Cinéticas de adsorción de AM sobre CAR500, triángulos corresponden a curva efectuada en diciembre de 2017, mientras que círculos a febrero de 2018, barras de error corresponden a 2 desviaciones estándar (N=2).....	35
Figura 5-8: Cinética experimental y modelos obtenidos a través de regresión lineal, para CAR500.....	36
Figura 5-9: Cinética de adsorción de AM en CAR 400, para concentración inicial de 18 mg/L, los puntos corresponden a los promedios de las mediciones (N=2) barras de error corresponden a dos desviaciones estándar.....	37
Figura 5-10: Cinética experimental y modelos obtenidos a través de regresión lineal, para adsorción de AM sobre CAR400.....	38
Figura 5-11: Isoterma de adsorción aparente de AM en HC, barras de error corresponden a 2 desviaciones estándar (N=3).	39
Figura 5-12: Isoterma de adsorción aparente de AM en HC, junto a modelos de Langmuir y Freundlich, barras de error corresponden a 2 desviaciones estándar (N=3)..	40
Figura 5-13: Isoterma de adsorción de AM sobre CAR400; barras de error corresponden a 2 desviaciones estándar (N=3).	41
Figura 5-14: Isoterma de adsorción de AM en CAR400, junto a modelos de Langmuir y Freundlich, barras de error corresponden a 2 desviaciones estándar (N=3).	42
Figura 5-15: Isoterma de adsorción de AM sobre carbón de CAR500; barras de error corresponden a 2 desviaciones estándar (N=3).....	43
Figura 5-16: Isoterma de adsorción de AM en carbón de 500°, junto a modelos de Langmuir y Freundlich; barras de error corresponden a 2 desviaciones estándar (N=3)..	43
Figura 5-17: Comparación de isotermas	44
Figura I-1; Segunda curva de calibración.....	57
Figura I-2: Punto de carga cero para (a) HS, (b) CAR400 y (c) CAR500.....	57
Figura I-3: Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de (a) HC y (b) CAR500.	58
Figura I-4: Regresiones lineales con ecuaciones y coeficiente de determinación a cinética de adsorción de AM sobre HC. (a) Pseudo-primer orden y (b) Pseudo-segundo orden... ..	58
Figura I-5: Regresiones lineales con ecuaciones y coeficiente de determinación a cinética de adsorción de AM en CAR500. (a) Pseudo-primer orden y (b) Pseudo-segundo orden.....	58
Figura I-6: Regresiones lineales con ecuaciones y coeficiente de determinación a cinética de adsorción de AM en CAR400. (a) Pseudo-primer orden y (b) Pseudo-segundo orden.....	59
Figura I-7: Regresiones lineales de (a) Langmuir y (b) Freundlich con ecuaciones y coeficiente de determinación a Isoterma de HS.	59
Figura I-8: Regresiones lineales de (a) Langmuir y (b) Freundlich con ecuaciones y coeficiente de determinación a Isoterma de CAR400.....	59
Figura I-9: Regresiones lineales de (a) Langmuir y (b) Freundlich con ecuaciones y coeficiente de determinación a Isoterma de CAR500.....	60



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1: Resumen de publicaciones de adsorción en fase líquida, con derivados de hueso de palta como material adsorbente.	16
Tabla 5-1: Regresiones y respectivos índices de correlación. “Abs” corresponde a absorbancia y “Conc” a concentración.	29
Tabla 5-2: Resultado caracterización de acidez y punto de carga cero para los diferentes adsorbentes.	30
Tabla 5-3: Resultados preliminares de isoterma de adsorción de N ₂	31
Tabla 5-4: Parámetros de regresión lineal y modelos cinéticos para HC.....	34
Tabla 5-5: Parámetros de regresión lineal y modelos cinéticos para CAR500	36
Tabla 5-6: Parámetros de regresión lineal y modelos cinéticos para CAR400.	37
Tabla 5-7: Parámetros y coeficiente de determinación obtenidos de la linealización de los datos.....	40
Tabla 5-8: Parámetros y coeficiente de determinación obtenidos de la linealización de isoterma para CAR400..	41
Tabla 5-9: Parámetros y coeficiente de determinación obtenidos de la linealización de isoterma para CAR500.	44
Tabla 5-10: Resumen de publicaciones de adsorción de AM en biomasa sin activar ni carbonizar.....	45

1. INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES

1.1.1. SITUACIÓN DEL AGUA

*“El agua es esencial para la vida. La cantidad de agua dulce existente en la tierra es limitada, y su calidad está sometida a una presión constante. **La conservación de la calidad del agua es importante** (...)”* (WHO, 2016).

El crecimiento sostenido de la población a nivel mundial ha traído como consecuencia el aumento en la demanda de agua fresca, tanto de manera directa (consumo e higiene); como indirecta (manufactura de productos alimenticios, vestimenta, tecnología entre otros) (WWAP, 2017). Sin embargo, el escenario actual del recurso hídrico no es preocupante, sino alarmante. Mekonnen & Hoekstra (2016), en su estudio concluyen que dos tercios de la población mundial (4 mil millones de personas) viven en condiciones de escasez de agua al menos un mes al año (Mekonnen & Hoekstra, 2016). Tal como se puede observar en la [Figura 1.1-1](#), Chile no se encuentra exento de esta realidad, reportándose que la mitad norte del país (incluida la región metropolitana), presenta una demanda por el recurso hídrico que supera a la oferta (MOP, 2012).

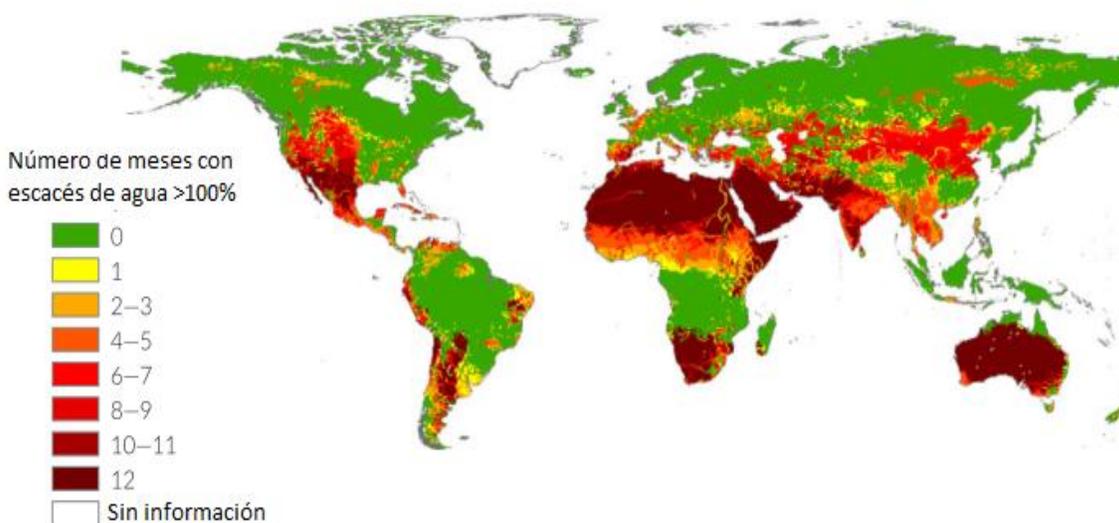


Figura 1.1-1: Número de meses por año en que la demanda humana de agua supera a los excedentes acuíferos naturales. (Modificado de (M. M. Mekonnen & Hoekstra, 2016))

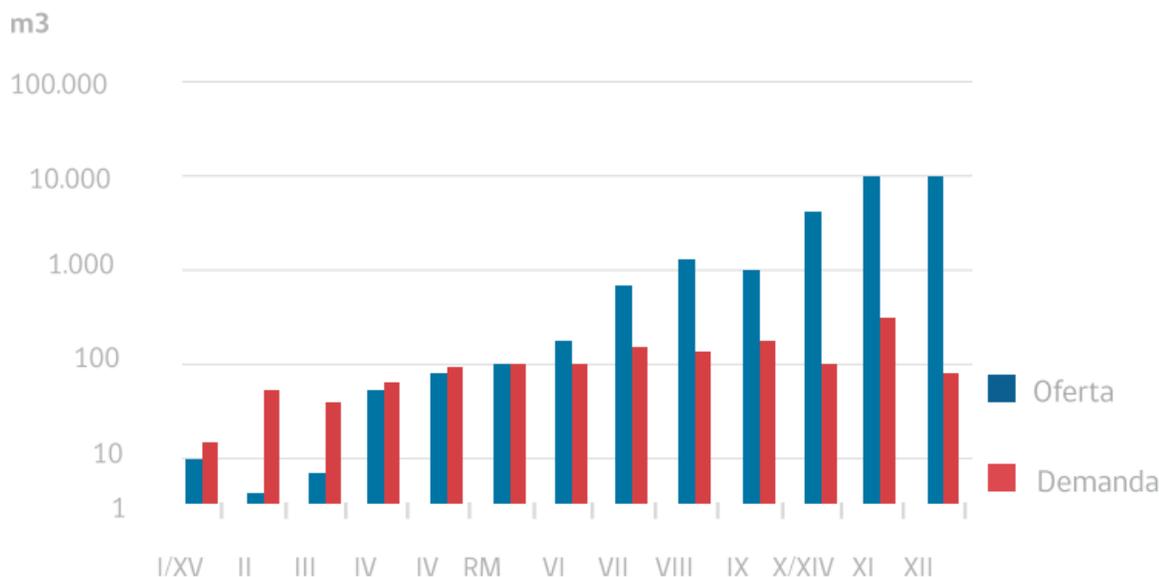


Figura 1.1-2: Comparación entre oferta y demanda del recurso hídrico, a lo largo de Chile (MOP, 2012)

Para combatir esta situación, se pueden hacer gestiones desde la extracción hasta la disposición final. El presente documento se enfoca en el tratamiento de aguas residuales. Se define agua residual, como agua que ha sido utilizada y contiene, ya sea disuelto o suspendido, contaminantes (UNFCCC, 2005), y se puede clasificar como municipal o industrial. La primera corresponde a “descargas de uso doméstico”, las cuales tienen aproximadamente un 0,1% de contaminantes, entre los que destacan materia orgánica, microorganismos, fósforo y nitrógeno (Buchanan, 2015). Por su parte, las descargas industriales, son aquellas que provienen de fuentes comerciales e industriales, pudiendo contener diversidad de contaminantes, tales como colorantes, metales pesados, compuestos halogenados, fármacos, sólidos suspendidos, entre otros, en niveles que afectan la calidad de los repositorios (EPA, 2016).

En la [Figura 1.1-3](#) (a), se puede apreciar la presencia y la eficiencia promedio del consumo hídrico por sector a nivel mundial. Si bien, por envergadura, el sector agrícola debe mejorar sus gestiones, el sector industrial destaca por la generación de aguas residuales, se estima que, por cada metro cúbico ocupado efectivamente en producción, generan en promedio más de 5 de aguas residuales. Suponiendo que esta proporción es la misma para Chile y considerando que se extraen del orden de los 22,5 km³/ año de agua (Banco Mundial, 2011), entonces, se descargan aproximadamente 4 km³/ año de efluentes industriales.

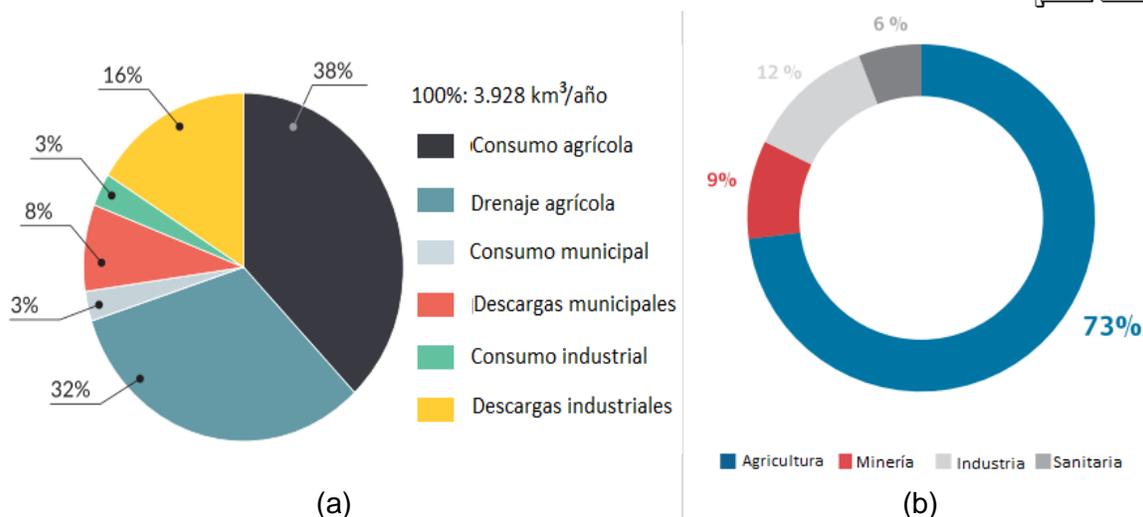


Figura 1.1-3: (a) Destino del uso del agua en el mundo (Modificado de (WWAP, 2017)); (b) Extracciones en Chile y sector que lo explota (Fuente:(MOP, 2012)).

Los contaminantes industriales, destacan por su efecto nocivo al entorno, asociándoseles efectos tóxicos, mutagénicos, cancerígenos y/o eutrofizantes, entre otros, motivo por el cual las naciones los norman, legislan y sancionan el incumplimiento de estas leyes (Dhote, 2012; EPA, 2016; ESCWA - United Nations, 2003; Juwarkar & Yadav, 2010; Mc Graw Hill Education, 2001; Rajasulochana & Preethy, 2016). Ejemplos de esto, son la “Clean Water Act”, la cual es una ley federal supervisada por la EPA en Estados Unidos y el Decreto 90, de la Secretaría General de la República de Chile, titulado: “Establece norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales”.

Por lo tanto, para poder enfrentar tanto los aspectos medioambientales, legales y a fin de cuentas económicos, se vuelve imperativo, desarrollar tecnologías para tratar aguas, que permitan una gestión más eficiente del recurso hídrico, asegurando su disponibilidad y calidad a largo plazo, aprovechando brechas y oportunidades del contexto actual.

1.1.2. TRATAMIENTO DEL AGUA

Actualmente, existen diversas tecnologías para el tratamiento de los residuos industriales líquidos (RILES), debido a la variedad de contaminantes que se encuentran en los RILES y a las características deseadas en el agua tratada (Ghunmi et al., 2011; Ngo et al., 2002). Cabe destacar que ninguno de estos procesos es suficiente por sí solo (Ahmed et al., 2017; Ali & Gupta, 2007; Canga-rodríguez et al., 2011; Dhote et al., 2012; Lin et al., 2012) y el tratamiento de las aguas se efectúa en plantas que combinan al menos dos tecnologías (Canga-rodríguez et al., 2011).



De esta forma se encuentran los llamados tratamientos primarios, que hacen una purificación preliminar del agua mediante tratamientos físicos (desarenadores, sedimentadores, filtros); secundarios (tratamientos biológicos) y finalmente los tratamientos terciarios, cuyos objetivos son la eliminación de los contaminantes que no pudieron ser eliminados en las etapas anteriores y así dejar el agua en calidad de ser reutilizada, en función del propósito que se le quiera dar (Gupta et al., 2012; Montes-Grajales et al., 2017).

Dentro de los tratamientos terciarios más usados se encuentran:

- Filtración por membranas: Se trata de procesos físicos, donde los contaminantes son filtrados en operación continua. En éste se genera tanto un flujo de producto de alta calidad, como un rechazo concentrado. Dentro de esta tecnología se encuentran la microfiltración, ultrafiltración y osmosis inversa. Los contra que tiene son el elevado costo en bombeo y que las membranas una vez obstruidas deben ser repuestas (Canga-Rodríguez et al., 2011).
- Intercambio iónico: Este proceso consiste en el reemplazo de iones no deseados, por otros menos tóxicos de misma carga. Usualmente se utilizan lechos de resinas o polímeros específicos, que pueden ser regenerados, sin embargo se producen grandes efluentes de pH o muy altos o muy bajos (Ngo et al., 2002).
- Procesos de oxidación avanzada: Corresponden a una familia de procesos donde se busca reducir contaminantes mediante oxidación utilizando luz ultravioleta y la adición de oxidantes fuertes como ozono o peróxido de hidrógeno. Tienen una alta demanda energética y no se tiene el control de los productos de la oxidación, los cuales pueden ser más tóxicos que el contaminante original (Dhote et al., 2012).
- Adsorción: Esta técnica consiste en la adhesión de los contaminantes (adsorbato) sobre una superficie porosa (adsorbente). Se suele operar en lechos continuos y se logran remociones de hasta el 99% de ellas. Sin embargo, no destruye al contaminante, sino que lo traslada a una segunda corriente a tratar (Ali & Gupta, 2007).

Lo limitante en la implementación de estas tecnologías son los costos de capital y operación. Los costos operacionales, de los primeros tres procesos, ascienden entre 10 a 500 USD/m³ de agua tratada, en contraste la adsorción se encuentra en un rango de 5 a 200 USD/m³ (Ghunmi et al., 2011; Gupta et al., 2012; Plappally & Lienhard, 2013). Por este motivo, el proceso de adsorción se ha difundido ampliamente como tecnología para el tratamiento de aguas.



2. MARCO TEÓRICO

2.1.1. ADSORCIÓN

2.1.1.1. FUNDAMENTOS

La adsorción es definida como *“Un aumento en la concentración de una sustancia disuelta sobre la interfaz de una fase condensada y una fase fluida debido a la operación de fuerzas superficiales”*. La fase condensada recibe el nombre de adsorbente, mientras que la sustancia que aumenta su concentración es el adsorbato (IUPAC, 1990).

La interacción adsorbato-adsorbente, depende fuertemente de las propiedades fisicoquímicas de ambos, como grupos químicos, presencia de cargas, temperatura, pH, entre otros. Las interacciones asociadas al fenómeno de adsorción se pueden clasificar, desde el punto de vista energético, como:

- Adsorción Física: También llamada fisorción, ocurre cuando las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles, tipo Van der Waals, dipolo-dipolo, ion-dipolo, entre otras. El calor de adsorción no supera los 20 kJ/mol y las moléculas que interactúan conservan sus propiedades físico-químicas (Cecen, 2011).
- Adsorción Química: Ocurre en conjunto con una reacción entre adsorbato y adsorbente, por lo tanto, es bastante específico. De manera general es un fenómeno irreversible, lo que no significa que necesariamente el adsorbato quede íntimamente asociado al adsorbente, como en el caso de reacciones catalizadas por sólidos. Su calor de adsorción es del orden de los 200 kJ/mol (Alothman, 2012).

Si se diera el caso de que el calor de adsorción quedara entre los límites 20-200 kJ/mol, significa que ambos fenómenos ocurren en forma simultánea en proporciones desconocidas.

2.1.1.2. POROSIDAD

Un material para ser buen adsorbente, precisa de tener características texturales que fomenten el proceso de adsorción (Bard & Faulkner, 2015). Una de ellas es el área de contacto y para aumentarla, se usan principalmente dos estrategias: (i) reducir el tamaño de partícula y (ii) desarrollar materiales altamente porosos. Estas estrategias no son restrictivas entre sí, pudiendo efectuarse en conjunto o por separado (Alothman, 2012; Bansal et al., 1988).

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) clasifica los poros en función de su diámetro en:

- Macroporos > 50 nm
- Mesoporos 2 – 50 nm
- Microporos <2 nm

En este sentido, se define como área interna a la suma de la superficie asociada a los micro y mesoporos, mientras que el área externa corresponde a la suma de la superficie de los macroporos y manto exterior (Thomas & Thomas, 1967).

2.1.1.3. ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE GASES

Los primeros estudios de adsorción se llevaron a cabo entre adsorbentes sólidos y adsorbatos gaseosos, a temperatura constante, cuantificando la cantidad específica de gas adsorbido " Q_e " ($\text{cm}^3 \text{ std/g}$ o mol/g) en función de la presión parcial de éste " p_i ". La finalidad es poder encontrar una relación tipo $Q_e = f(p_i)$, que entregue información cualitativa y cuantitativa, del fenómeno, como la textura y superficie del sólido o la capacidad máxima de adsorción en equilibrio " Q_m " del mismo.

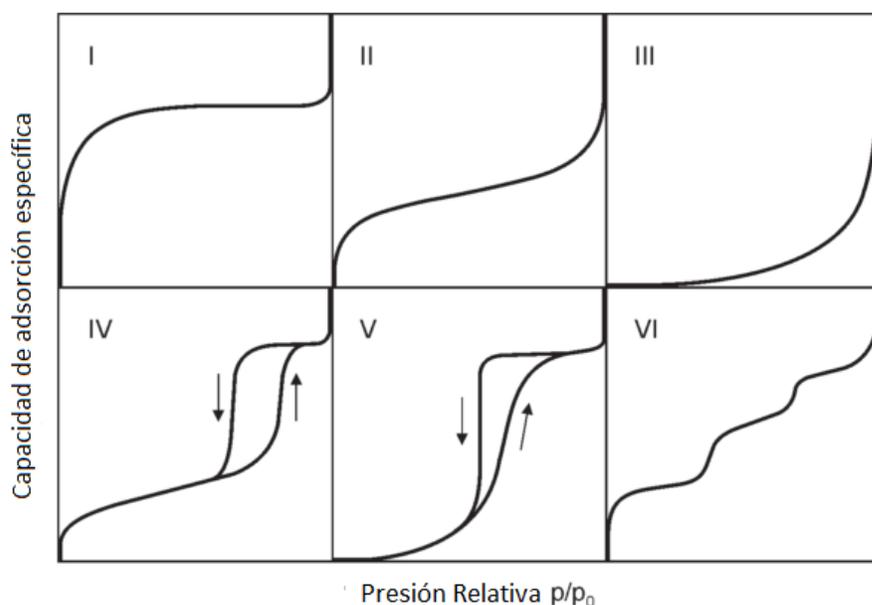


Figura 2-1: Esquema de clasificación de isothermas de adsorción de gases propuestas por IUPAC, modificado de (Klobes, Meyer, & Monro, 2006).

A la fecha, han sido reportadas sinnúmero de isothermas de adsorción de gases. La IUPAC, determinó que se pueden clasificar en 6 tipos, numerados en romano desde el I al VI, la descripción de estos tipo se obtuvo de (Klobes et al., 2006):

Tipo I: Corresponde a una curva cóncava, con un comportamiento asintótico. Se en presencia de adsorción de gases en materiales microporosos, tales como carbones activados o zeolitas. En estos casos, se dice que la adsorción se ve limitada por el volumen de microporo, más que por el área interna. Estas curvas son características de carbones activados, zeolitas y algunos óxidos porosos.

Tipo II: Si bien presenta una tendencia similar al caso anterior, corresponde a materiales macroporosos (o no porosos), se distingue por una rodilla baja y sin lograr un plató a presiones medias y representan adsorción sin restricciones entre mono o multicapa.

Tipo III: Corresponden a curvas convexas a lo largo del eje de la presión relativa, no es un tipo de adsorción muy usual y es altamente dependiente de las interacciones adsorbato-adsorbato. Se ha observado en isotermas de adsorción de nitrógeno sobre polietileno.

Tipo IV: Se caracterizan por tener un ciclo de histéresis, dando cuenta de condensación capilar en mesoporos, y por alcanzar la capacidad máxima de adsorción a elevadas presiones parciales. Es característica de materiales mesoporosos.

Tipo V: Tal como el tipo III son poco comunes, hay una débil atracción entre adsorbato y adsorbente con un ciclo de histéresis incluido.

Tipo VI: Corresponde a un fenómeno de escalonado de adsorción en sólidos no porosos. La altura de cada paso representa la capacidad de adsorción en cada capa y de la temperatura. Se ha visto este comportamiento en la adsorción de argón o criptón sobre grafito.

A su vez los ciclos de histéresis también han sido clasificados en 4 grupos del H1 al H4 y son característicos según la forma de las porosidades (Alothman, 2012).

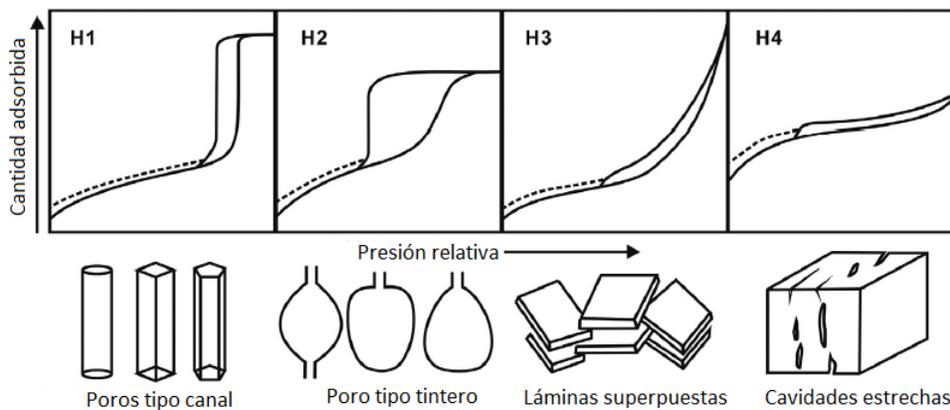


Figura 2-2: Esquema de clasificación de ciclos de histéresis en isotermas de adsorción de gases propuestas por IUPAC, modificado de (Tang et al., 2015).

Tipo H1: Se ha asociado a materiales cuyos poros son cilindros bien definidos, canales o aglomerados esféricos aproximadamente uniformes.

Tipo H2: Correspondería a materiales con una amplia distribución de tamaño de poro o con formas poco definidas o poros del tipo cuello de botella.



Tipo H3: Este tipo de ciclo se da en materiales cuya estructura similar a láminas superpuestas.

Tipo H4: Se asocia a la respuesta de materiales cuyos poros se asemejan a cavidades estrechas.

2.1.1.4. MODELOS MATEMÁTICOS PARA ISOTERMAS DE GASES

Tal como se anticipó en el apartado anterior, para el estudio cualitativo de las isotermas se han propuesto diversos modelos, que intentan describir el fenómeno. Cada uno de estos tiene distintos supuestos y entrega distintos tipos de información respecto del fenómeno que se presenta. Los más utilizados corresponden a los modelos de Langmuir, el de Freundlich y el de Brunauer, Emmett & Teller (BET).

2.1.1.4.1. ISOTERMA DE FREUNDLICH

Corresponde a un modelo empírico, de dos parámetros, que pretende describir un sistema energéticamente heterogéneo, con adsorción en multicapa. Presume que la energía de adsorción decae exponencialmente a medida que se generan las nuevas capas. Matemáticamente está descrito como se indica en la ecuación (1) (Thomas & Thomas, 1967):

$$Q_e = K_F \cdot p_i^{1/n_F} \quad (1)$$

Donde Q_e corresponde típicamente al volumen específico (en condiciones estándar) adsorbido por el material; K_F es la constante de Freundlich, da cuenta de la fuerza de atracción de la adsorción; n_F es el segundo parámetro que da cuenta de la heterogeneidad de la superficie y p_i es la presión parcial del gas. Cabe destacar, que este modelo presenta conflictos para describir relaciones lineales tipo Henry y platós, por su crecimiento infinito, sin embargo, es utilizado por su simpleza (Montes-Antenas & Valenzuela, 2017).

2.1.1.4.2. ISOTERMA DE LANGMUIR

Este corresponde a un modelo fenomenológico, es decir, considera efectos termodinámicos, cinéticos y estadísticos. Al igual que la isoterma de Freundlich, también es de dos parámetros. Considera que la adsorción ocurre en lugares específicos, energéticamente homogéneos, donde se forma una monocapa estadística y que no existe otra interacción salvo adsorbato-adsorbente. El modelo se describe en la ecuación 2 (Liu & Liu, 2008).

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot p_i}{1 + K_L \cdot p_i} \quad (2)$$



Donde Q_e corresponde típicamente al volumen específico (en condiciones estándar) adsorbido por el material; Q_m corresponde a la capacidad máxima de adsorción en equilibrio, se asocia a que la formación de la monocapa se completó, K_L es la constante de Langmuir, da cuenta de la fuerza de atracción de la adsorción y depende fuertemente del calor de adsorción y p_i es la presión relativa del gas. Para bajas presiones, este modelo se reduce al modelo lineal de Henry, mientras que presenta un comportamiento asintótico en Q_m (Bard & Faulkner, 2015).

2.1.1.4.3. ISOTERMA BET

Este modelo considera la formación de multicapas por efecto del llenado de los poros a altas presiones relativas. Se puede decir que es una extensión del modelo de Langmuir, pues también supone homogeneidad energética en la adsorción y que no existe interacción entre las moléculas colindantes. El modelo se presenta en la ecuación 3 (Do, 1998).

$$\frac{1}{Q(p_i - 1)} = \frac{C - 1}{Q_m \cdot C} \cdot p_i + \frac{1}{Q_m \cdot C} \quad (3)$$

Donde Q corresponde a la cantidad específica de gas adsorbido por el material; p_i es la presión relativa del gas, Q_m es la cantidad de gas adsorbido en la monocapa y C es la constante del modelo BET, la cual está relacionada con los calores de adsorción, de la primera capa y de licuefacción de las sucesivas.

Este modelo se ha expandido ampliamente, pues permite la estimación del área del adsorbente a través del parámetro Q_m a través de (Ghouma et al., 2015):

$$S = Q_m \cdot N_A \cdot a_m \quad (4)$$

Donde S es el área calculada, N_A la constante de Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$) y a_m el área molecular proyectada del gas adsorbido. Para esto se considera la información a presiones relativas entre 0,05 y 0,30.

2.1.1.5. ADSORCIÓN EN FASE LÍQUIDA

La adsorción en fase líquida sigue los mismos principios que la adsorción de gases. En este caso, en vez de relacionar la presión con la cantidad de adsorbato fijado en la superficie, se considera la concentración de adsorbato en solución respecto de la cantidad removida, en equilibrio (Limousin et al., 2007; Nowicki et al., 2014). Cabe destacar, que se adicionan variables que inciden al desarrollo del fenómeno, pues el solvente puede competir fuertemente con el adsorbato por los sitios activos del adsorbente; las características fisicoquímicas tanto del adsorbato, como adsorbente y el efecto de las condiciones del solvente sobre ellas. La penetrabilidad de las moléculas de adsorbato en el adsorbente se vuelve un factor más importante, debido al amplio rango de tamaños de contaminantes en fase líquida. La presencia de otras especies, por ejemplo iones, puede generar competencia por los sitios de adsorción, entre otras opciones (Raseman et al., 2017; Worch, 2012).

De manera análoga a la adsorción de gases, la bibliografía es amplia y se han reportado curvas de equilibrio con distintas tendencias. Giles(1960), generó una clasificación cualitativa, de isotermas de adsorción en fase líquida, según la forma de la pendiente inicial, con letras (S,L,H y C), y su nivel de progreso, mediante un conjunto alfanumérico (1,2,3,4, y mx).

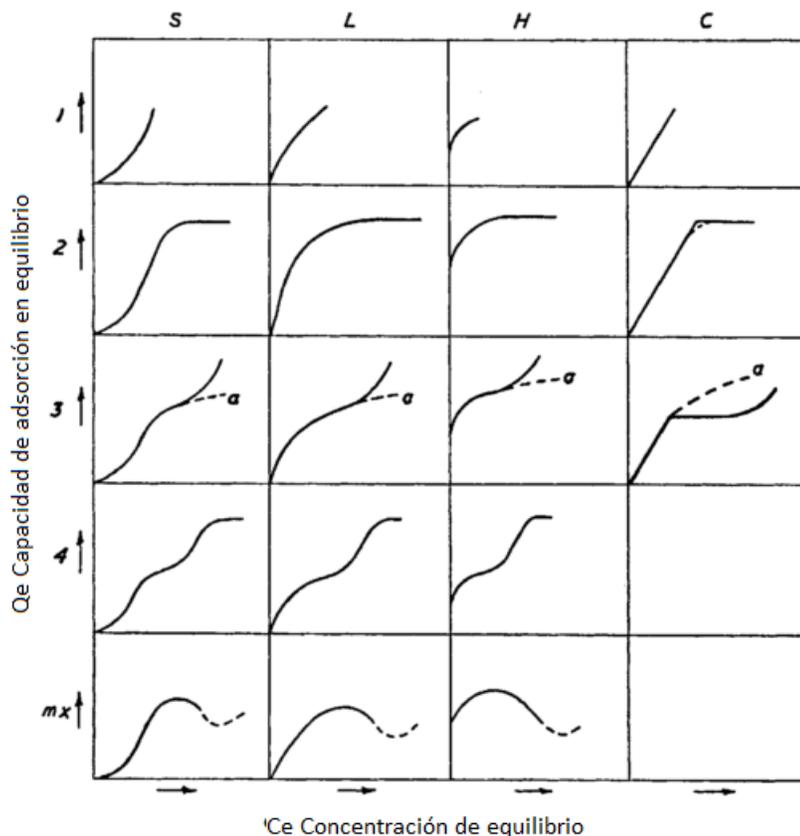


Figura 2-3: Clasificación cualitativa de Isotermas en fase líquida, según Giles (Giles, MacEwan, Nakhwa, & Smith, 1960).

Tipo S: Este tipo de curvas inician convexas respecto del eje x y a medida que aumenta la concentración de soluto se va facilitando la incorporación de moléculas de adsorbato sobre el material poroso, por lo que se dice que es un tipo de adsorción cooperativa. Se asocia este tipo de curvas a sistemas donde el adsorbato (i) es monofuncional, (ii) presenta interacciones intermoleculares moderadas y (iii) existe competición fuerte entre el solvente u otras especies por los sitios de adsorción. Si llega a formarse un plató se observa una curva tipo sigmoide.

Tipo L: Estas curvas responden a un comportamiento similar al modelo de Langmuir, es decir parten con un comportamiento lineal y luego la capacidad de adsorción se va reduciendo paulatinamente, por el llenado de los sitios activos. Se asocia este comportamiento a probablemente adsorción plana del adsorbente sobre el sustrato y/o no hay competición importante respecto del solvente.



Tipo H: Es un comportamiento como el descrito por Langmuir, pero con una capacidad de remoción tan alta a bajas concentraciones que se observa desplazada en el eje vertical. Usualmente las especies adsorbidas se tratan de grandes unidades como micelas o moléculas poliméricas, aunque a veces se observa en intercambio de iones de menor afinidad por el sustrato que el adsorbente.

Tipo C: Estas curvas describen una repartición constante del soluto entre la solución y el adsorbente, hasta alcanzar la capacidad máxima, donde se observa un cambio abrupto a un plató horizontal. Se suelen obtener en sistemas en los cuales hay poca afinidad entre el solvente y el sustrato. La linealidad muestra que mientras más adsorbato es adsorbido, más sitios de adsorción se encuentran disponibles, esto sucedería por la capacidad del soluto de ir penetrando regiones inaccesibles para el solvente.

Subtipos: Respecto de las subclasificaciones, se hablará de subtipo 1 si no se ha alcanzado un plató; subtipo 2 en caso de encontrarnos con un plató definido, por efecto de la saturación del material; si se inicia una nueva alza en la curva, se supone la creación de nuevos sitios de adsorción y se clasifica como subtipo 3, por otra parte, si la curva descrita tiene múltiples platós es clasificada como subtipo 4 y finalmente cuando la curva llega a un máximo y luego decae, es denominada como mx.

2.1.1.6. CINÉTICAS DE ADSORCIÓN

Las cinéticas de adsorción corresponden al estudio del avance del fenómeno de adsorción en el tiempo y son relevantes, pues sirven para determinar cuánto tiempo es necesario esperar para que el sistema llegue al equilibrio de adsorción/desorción. Para esto, se desarrollan ensayos cinéticos o de velocidad de reacción, en los cuales, se supone que el fenómeno de adsorción sigue un comportamiento similar a una reacción química, es decir, $Q_t = f(C; t)$. (Piergiovanni, 2014). En estos estudios, se omite el efecto de la concentración de adsorbato, por lo que se habla de pseudo-órdenes de reacción. Los modelos más utilizados son los de pseudo-primer orden y de pseudo-segundo orden, pues indican la sensibilidad de la reacción a las condiciones de estudio y, por consiguiente, da indicios si se trata de una fisio o quimisorción (Macedo et al., 2006). Estas pruebas se hacen contactando adsorbato y adsorbente, para luego medir, indirectamente, la cantidad de adsorbato que se ha adherido al adsorbente. Típicamente, se dice que 24 h de contacto es suficiente para alcanzar el equilibrio (Abdolali et al., 2016).

2.1.1.6.1. Cinética de pseudo-primer orden

Corresponde al modelo presentado por Lagergren, el cual considera que el potencial que mueve el proceso corresponde a la diferencia entre la capacidad de adsorción en equilibrio Q_e , respecto a la capacidad actual Q_t . El modelo diferencial se presenta en la ecuación (5) (Liu & Liu, 2008):

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 \cdot (Q_e - Q_t) \quad (5)$$

K_1 corresponde a la constante cinética aparente del modelo, tiene unidades de frecuencia, típicamente min^{-1} u h^{-1} y t es el tiempo. La forma linealizada de la solución de esta ecuación diferencial, para condiciones iniciales de $Q_t|_{t=0} = 0$ y $Q_t|_{t=\infty} = Q_e$.



$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \frac{K_1}{2,303} \cdot t \quad (6)$$

Se asocia que buenos ajustes de este modelo, son un indicador de fisisorción.

2.1.1.6.2. Cinética de pseudo-segundo orden

Este modelo considera que la reacción de adsorción es de segundo orden, respecto de la capacidad máxima en equilibrio y la concentración del contaminante en solución. El modelo diferencial se presenta en la ecuación (7) (Montes-Antenas & Valenzuela, 2017):

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 \cdot (Q_e - Q_t)^2 \quad (7)$$

Donde K_2 corresponde a la constante cinética aparente del modelo de pseudo-segundo orden, tiene unidades de masa de adsorbente sobre el producto de la masa de adsorbato y el tiempo, Q_t es la capacidad de adsorción en el tiempo, t es el tiempo y Q_e la capacidad máxima en equilibrio. Nuevamente se presentará la solución de la linealización, para condiciones iniciales de $Q_t|_{t=0} = 0$ y $Q_t|_{t=\infty} = Q_e$.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t \quad (8)$$

Se asocia que buenos ajustes de este modelo, son un indicador de quimisorción.

2.1.1.7. ADSORBATOS ESTÁNDARES

Para evaluar y comparar el desempeño de los adsorbentes, se han establecido distintos contaminantes patrones (Bestani et al., 2008). Éstos cumplen las características de ser moléculas pequeñas y fácilmente cuantificables. Entre estas se puede evaluar: el efecto de naturaleza orgánica/inorgánica, el efecto de la polaridad del adsorbente y el tamaño del contaminante. Para adsorción en fase líquida destacan el uso de yodo, fenol y azul de metileno (CEIFIC, 1986).

El azul de metileno, corresponde a un colorante orgánico de baja polaridad, resalta sobre otros adsorbatos estándares, por ser cuantificable directamente, de forma más económica y por ser menos tóxico en su manipulación que otros (Rafatullah et al., 2010). El término “número de azul de metileno” es similar a la cantidad máxima de adsorción en equilibrio de azul, con la salvedad que si la pruebas no llegan a un máximo, se reporta el valor del modelo de Langmuir (Nunes & Guerreiro, 2011; Sharma et al., 2011).



2.1.2. CARBONIZACIÓN

Se denomina carbonización al proceso de transformación termoquímica, usualmente en atmósfera inerte, donde se aumenta el contenido relativo de carbono de un sólido, debido a una serie de reacciones, como deshidrogenación, condensación, isomerización entre otras, que se lleva a cabo a temperaturas desde los 400°C (IUPAC, 1995). Cabe destacar, que la carbonización ocurre en un amplio rango de temperaturas, sucediendo en paralelo con otros procesos termoquímicos, como la pirólisis y gasificación (Basu, 2013a).

Este proceso, se ve afectado por la velocidad de calentamiento, temperatura de pirólisis, tiempo de residencia de los sólidos, tipo de inerte, tiempo de residencia de los gases y características propias de la biomasa. Estas terminan incidiendo en el rendimiento de la carbonización, pureza del carbón y características texturales.

La carbonización se ha utilizado desde la antigüedad, para la producción de hierro y acero, mientras que actualmente se utiliza en la producción de combustibles con menor generación de humo (comparado con biomasa cruda) o como precursor de medios filtrante (adsorbente) para agua o gases (Cecen, 2011). Durante este proceso, las cadenas carbonadas se reestructuran, pasando de polímeros estructurales a entramados de grafito. En esta reacción, se comienzan a formar porosidades, que aumentan el área específica del material (Bard & Faulkner, 2015; Kwiatkowski, 2011). En orden de comparar cuanto producto se obtiene a partir de la materia prima se define el rendimiento de carbonización como (ecuación 9):

$$Y[\%] = m_{car}/m_{MP} \cdot 100 \quad (9)$$

Para su limpieza se debe generar un paso adicional, llamado activación. Como resultado de este proceso se obtiene carbón activado, el presenta áreas específicas del orden de entre 400 – 1500 m²/g (Durán-Valle, 2012). Este proceso puede ser físico o químico. La activación física, es un proceso en dos etapas. En la primer etapa, se carboniza el material y en la segunda se vuelve a calentar en una atmósfera controlada, usualmente rica en vapor de agua o dióxido de carbono (Treviño-Cordero et al., 2013). La activación química se realiza generalmente en una etapa, pues la materia prima es impregnada con oxidantes fuertes, como ácido fosfórico, soda cáustica o peróxido de hidrógeno, terminado el proceso el producto debe ser lavado para eliminar excesos de estos compuestos (Tay, Ucar, & Karagöz, 2009). Al comparar ambos procesos, el físico es más demandante de energía; mientras que el segundo es demandante de reactivos y genera grandes cantidades de RILES, por lo que encarecen el costo de producción (Djilani et al., 2012).

Al usar el carbón activado como adsorbente, llega un punto en el cual se satura, es decir no es capaz de seguir removiendo más contaminante. Para volver a utilizarlo se requiere de un nuevo proceso llamado regeneración, el cual consiste normalmente, en contactar el carbón saturado con gases a altas temperaturas (Bansal et al., 1988).



2.1.3. ESTADO DEL ARTE

2.1.3.1. RESIDUOS AGRÍCOLAS COMO MATERIAL ADSORBENTE

Si bien, la adsorción se trata de un fenómeno bien estudiado, donde las investigaciones se han enfocado sólo a la búsqueda de materiales con mayores áreas específicas, la crisis económica de los 2000's obligó a los investigadores a replantear su búsqueda por materiales económicamente más convenientes, entre los que han destacado los residuos agrícolas, por poseer estructuras adecuadas para la producción de adsorbentes (Anastopoulos & Kyzas, 2014; González-García, 2017; Kyzas & Kostoglou, 2014; Sharma et al., 2011). Dentro de los residuos del sector agrícola destacan los huesos de frutas, que corresponden entre un 1-70% del peso de la producción (Abud et al., 2013; Bolmgren & Eriksson, 2010; Galetti, Pizo, & Morellato, 2011), contener una gran concentración de grupos funcionales, permitiendo las interacciones iónicas y la formación de porosidad por su volatilización (Crini, 2006; Crittenden, 2015; Ekebafé, Imanah, & Okieimen, 2017; Jian et al., 2018; Yahya, Al-Qodah, & Ngah, 2015).

2.1.3.2. HUESO DE PALTA COMO RESIDUO

La palta (*Persea Americana*) es una fruta tropical americana, aunque su cultivo se ha extendido a zonas subtropicales. Posee variedad de formas (elíptica, oval, esférica, entre otras) y colores (verde pálido, verde-amarillo, amarillo, entre otros), con un alto valor nutricional debido a su variedad de minerales y lípidos (Maitera, Osemeahon, & Barnabas, 2014). Su estructura se divide en piel (exocarpo), pulpa (mesocarpo) y hueso el cual se compone de tegumento (endocarpo) y el embrión. Las proporciones de estos constituyentes, cambia según la variedad del fruto, encontrando de un 3% a un 13,5% de cáscara; entre 64% a un 80% de pulpa y un 10% a un 26% de hueso, referidos de la masa total del fruto (Durak & Aysu, 2015; Perea-Moreno et al., 2016).

Su producción, a nivel mundial, ha crecido consistentemente de las 3,6 millones de toneladas en 1996, hasta las 5,5 millones de toneladas en 2016 (FAO, 2018). Mientras que, a nivel local, la sociedad de productores de palta, PROPAL, reporta una producción en torno a las 200.000 toneladas de palta (Hernández, 2018), sin embargo, en el mercado interno sólo se movilizan unas 90.000 toneladas (FAO, 2018; THOMSON REUTERS, 2018).

La demanda de la palta ha crecido debido a que se ha asociado su consumo con una vida saludable (Dabas et al., 2013; Duarte et al., 2017) y a que el desarrollo tecnológico ha permitido sortear la barreras geográficas, permitiendo la distribución de palta fresca y derivados de ella alrededor del globo, en especial los formatos *ready-to-eat*, de gran calidad como palta congelada o pulpa de palta envasadas y aceite de palta (CERET, 2014; Van Rijswick, 2017).

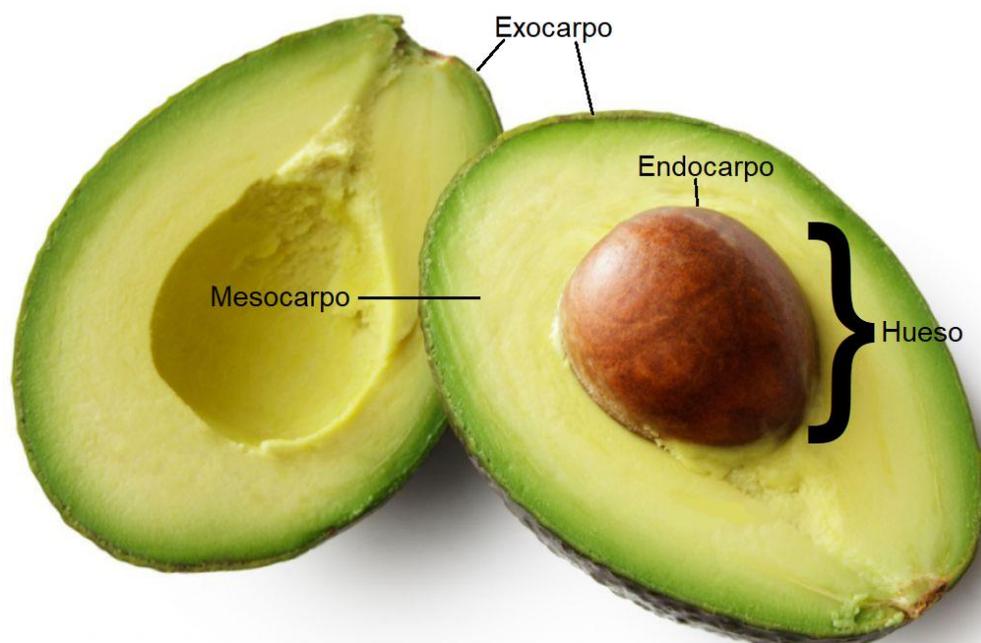


Figura 2-4: Anatomía de la palta (Modificado de www.t13.cl).

Estos últimos productos, se fabrican, separando la pulpa de la piel y hueso y si bien se producen a nivel nacional, se limitan esencialmente a abastecer el mercado interno. No se ha encontrado información de la producción de estos, por lo tanto, es posible estimar en base a que un 10% del consumo interno de paltas es procesado, que se generan entre 800 y 2000 toneladas de residuos por concepto de deshuesado, cuyo destino en el mejor de los casos es volverse compost para los cultivos.

El hueso de palta corresponde a un material amiláceo, cuya función natural es portar, proteger y promover el desarrollo del embrión. Su principal componente es el almidón el cual representa entre un 40 – 60% del peso, mientras que la lignina y celulosa se encuentran en el rango de 9-13% y 6-8%, respectivamente (Chel-Guerrero et al., 2016; Durak & Aysu, 2015; Perea-Moreno et al., 2016). Además, presenta una gran cantidad de grupos funcionales, los principales corresponden a ácidos aromáticos (ácidos hidroxibenzoicos e hidroxicinámicos) y ácidos orgánicos (Dabas et al., 2013; Figueroa et al., 2018). Lo que le vuelve un material con alta concentración de cargas superficiales y con potencial de desarrollar porosidad. Por lo tanto, existe una oportunidad de darle valor agregado a este material y transformarlo en un material adsorbente.

2.1.3.3. HUESO DE PALTA COMO MATERIAL ADSORBENTE

El uso del hueso de palta como precursor de material adsorbente, ya ha sido estudiado con anterioridad, donde se ha usado para adsorber contaminantes orgánicos y metales. En estos trabajos se ha encontrado, mediante el método de titulación Boehm, predominancia de grupos ácidos, especialmente fenólicos y carboxílicos, por sobre grupos básicos (Marahel et al., 2015; Rodrigues et al., 2011; Zhu et al., 2016)



Tabla 2-1: Resumen de publicaciones de adsorción en fase líquida, con derivados de hueso de palta como material adsorbente.

Año	Contaminante	Tipo	Adsorbente	Referencia
2007	Colorantes	Orgánico	Hueso crudo, hueso activado; carbón y carbón activado	(Elizalde-González et al., 2007)
2010	Pesticidas	Orgánico	Hueso crudo y carbón activado	(Bakouri et al., 2010)
2011	Fenol	Orgánico	Carbón activado	(Rodrigues et al., 2011)
2014	Cromo (VI)	Inorgánico	Carbón activado	(Bhaumik et al., 2014)
2015	Rojo Básico 2	Orgánico	Hueso activado	(Marahel et al., 2015)
2015	Cromo (VI)	Inorgánico	Hueso crudo	(Mekonnen et al., 2015)
2016	Metales pesados divalentes	Inorgánico	Hueso activado	(Díaz-Muñoz et al., 2016)
2016	Violeta básico 3	Orgánico	Hueso crudo	(Bazzo et al., 2016)
2016	Amonio	Inorgánico	Carbón activado	(Zhu et al., 2016)
2017	Agentes de contraste	Orgánico	Carbón activado	(Elizalde-González et al., 2017)



A continuación, se resumen los resultados obtenidos, exclusivamente, para investigaciones que realizan adsorción sobre adsorbentes derivados de hueso de palta, las cuales están resumidas en la [Tabla 2-1](#), en esta, se especifican los contaminantes, su tipo y el procesamiento que recibió el material adsorbente. Se define hueso crudo, cuando el hueso sólo fue lavado y secado, hueso activado si recibió un tratamiento por inmersión en soluciones oxidantes y se destaca que todas las activaciones de carbón se realizaron por mecanismos químicos.

2.1.3.3.1. ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES INORGÁNICOS

Bhaumik et al. (2014), estudiaron la remoción de Cr(VI) en fase líquida usando carbón activado a partir de hueso de palta a una razón sólido/líquido de 0,8 g/L de adsorbente. Verificaron el efecto del pH, que se varió entre 2 a 11, removiendo 99% del metal pesado a pH 2. Se realizó 3 isotermas a temperaturas de 25, 35 y 45°C a pH2, variando la concentración del adsorbato de 100 a 500 mg/L. Se determinó que el proceso es endotérmico y que el modelo de Freundlich entregó mejor ajuste a los datos. A través del modelo de Langmuir se obtuvo que las capacidades de adsorción se encuentran en el rango de 333-400 mg/L. El estudio cinético entregó que el modelo de pseudo-segundo orden se ajusta de mejor forma a los datos y que existe una competitividad menor con la adsorción de otros iones metálicos (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}) y que la interferencia de los aniones Cl^{-} , NO_3^{-} y SO_4^{2-} es despreciable (Bhaumik et al., 2014).

Mekonnen, et al., (2015), también estudiaron la adsorción de Cr(VI), pero adsorbiendo sobre hueso crudo. Se evaluó el efecto del pH de la solución, tiempo de contacto, temperatura y el equilibrio de las fases. De manera análoga al estudio anterior, determinaron que pH's bajos favorecían la remoción del contaminante, sin embargo, a pH 9, aún se encontraban remociones superiores al 90%. De forma similar, los resultados se ajustaron mejor al modelo de Freundlich y al de cinética de pseudo-segundo orden. También se estableció que el proceso es endotérmico. Sin embargo, se obtuvo que la capacidad de adsorción del material es de 10 mg/g (Mekonnen et al., 2015).

Díaz-Muñoz et al. (2016) realizaron estudios de adsorción de Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} en hueso activado de palta. Para ello se varió el tipo de ácido de activación y el tratamiento térmico. Se generó un diseño experimental de Taguchi, del cual se concluyó cuáles eran los mejores adsorbentes, en función del tipo de ácido de activación, a los cuales se les hicieron estudios de equilibrio y cinéticos. Los datos se ajustaron bien al modelo de pseudo-segundo orden y las capacidades máximas de adsorción de metales variaron de 3,3 a 21,8 mg/g, encontrándose que el plomo(II) fue el ion metálico con mayor capacidad de remoción, sin importar el ácido utilizado, mientras que el zinc(II) fue el de menor remoción, no hubo tendencias para la remoción de Cu(II), Ni(II) y Cd(II) (Díaz-Muñoz et al., 2016).



Zhu et al. (2016) analizaron las variables: pH, concentración inicial y tiempo de contacto en la adsorción de amonio con carbón activado de palta como adsorbente. Se encontró que existe un pH entre 4 y 5 que maximiza la remoción de amonio, debido al equilibrio que establece esta especie con su base conjugada. Respecto a la cinética, el modelo de pseudo-segundo orden entregó mejores ajustes a los resultados experimentales, mientras que el modelo de Langmuir explicó mejor el equilibrio dinámico de las especies, con una capacidad máxima de 5,4 mg/g (Zhu et al., 2016).

2.1.3.3.2. ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

Elizalde-González et al. (2007) fueron los primeros en publicar un trabajo relacionado a la adsorción con hueso de palta. Compararon la capacidad de adsorción de hueso crudo, hueso activado, carbón y carbón activado de palta en la adsorción de azul básico 41. En este trabajo se destacó que, si bien la materia sin carbonizar presenta menores capacidades específicas de adsorción (43 mg/g), comparada contra las formas carbonizadas y activadas (120 mg/g), presentan una mayor capacidad superficial (3,2 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ contra 0,2 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$), una segunda variable a considerar al momento de desarrollar materiales adsorbentes. Además, contrastaron resultados para azul ácido 74, verde ácido 25 y negro reactivo 5, donde se concluyó que el efecto del área favoreció la adsorción de los colorantes ácidos, mientras que para el colorante reactivo, esta variable no fue tan significativa (Elizalde-González et al., 2007).

Bakouri et al. (2010) se enfocaron en la eliminación de pesticidas (endosulfanos) de las corrientes de agua, usando hueso crudo de palta y carbón activado a partir de éste. El estudio evaluó el efecto del tamaño de partícula, tiempo de contacto, concentración del contaminante y temperatura del proceso. Para las pruebas de adsorción se encontró que el material pasante a una malla de 125 μm adsorbe más que material de mayor envergadura. Además, reportó que las áreas de los adsorbentes son del orden de 270 m^2/g y 400 m^2/g . Tanto el modelo cinético de pseudo-primero orden como de pseudo-segundo orden se ajustaron a los resultados y las capacidades de adsorción fueron del orden de 0,08 mg/g. No se llevaron a cabo estudios de equilibrio (Bakouri et al., 2010).

Rodrigues et al. (2011) estudiaron la adsorción de fenol sobre carbón activado. En este, se reporta la dominancia de sitios superficiales básicos, por sobre ácidos y un punto de carga cero en torno a pH 9,7. El área específica del adsorbente es del orden de 210 m^2/g . El modelo de pseudo-segundo orden se ajustó mejor a los resultados cinéticos, así como el modelo de Langmuir a los de equilibrio, encontrando que la capacidad máxima de adsorción en equilibrio es del orden de los 90 mg/g (Rodrigues et al., 2011).

Marahel et al. (2015) realizaron ensayos de adsorción del colorante rojo básico 2 sobre hueso modificado químicamente. Desarrollaron análisis de grupos funcionales a través de FT-IR para el adsorbente antes y después del proceso, donde las bandas asociadas a hidroxilos y al alargamiento de enlaces C-H y C-O, reducían su intensidad, indicando que los sitios ácidos se relacionan directamente con la adsorción del colorante. Además reportaron una capacidad de adsorción máxima (15,6 mg/g a pH 7), muy cerca del punto de carga cero (6,5). Al realizar los ensayos cinéticos, el modelo de pseudo-segundo orden consistentemente entregó mejores ajustes, que el de pseudo-primero orden. A su vez que reporta que el modelo de Langmuir ajusta mejor a los datos al efectuar una regresión



lineal, sin embargo, al efectuar una regresión no lineal Freundlich le supera, también reporta el ajuste de otros modelos de 3 parámetros, sin embargo no realizan ajuste del indicador R^2 en función del número de parámetros. Las curvas proponen una capacidad máxima de adsorción en torno a los 100 mg/g. Finalmente, indican que el proceso sería una reacción endotérmica (Marahel et al., 2015).

Bazzo et al. (2016) verificaron el proceso de adsorción de violeta básico 3 sobre polvos de hueso de palta, verificando el efecto del pH, tiempo, temperatura y concentración de adsorbato y simularon un efluente domiciliario, con presencia de distintos colorantes a pH neutro. Reportaron que el punto de carga cero del material se encuentra a un pH de 6,4, sobre el cual no existen mejoras significativas en la capacidad de adsorción. Respecto de los estudios de velocidad del fenómeno, el modelo de pseudo-segundo orden se ajusta mejor, mientras que el compara los resultados de equilibrio, con distintos modelos, a través del indicador R_{adj}^2 . Los resultados indicaron que el modelo de 3 parámetros de Liu, describe de mejor forma al sistema, entregando una capacidad de adsorción máxima del orden de los 90 mg/g. Además el proceso sería exotérmico y obtuvo buenos resultados para el tratamiento de efluente un casero sintético, removiendo por sobre el 80% de los colorantes (Bazzo et al., 2016).

Elizalde-González et al. en 2017, estudiaron la posibilidad de remoción de agentes de contraste basados en gadolinio, disueltos en agua y orina sintética, mediante la adsorción con carbón activado a partir de hueso de palta. En este se observó que las curvas se ajustaron mejor a los modelos de pseudo-segundo orden y el modelo de Freundlich se ajustó mejor a los resultados. La capacidad máxima fue estimada a partir de la regresión de Langmuir y fue del orden de 0,1 mmol/g, además se reportó que la capacidad superficial del carbón activado de hueso de palta era mayor que para un carbón comercial y otro producido a partir de semillas de guallaba (Elizalde-González et al., 2017).



3. OBJETIVOS

En función de lo discutido anteriormente, el presente trabajo tiene por objetivos:

3.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar el potencial de hueso de palta como precursor de materiales adsorbentes de bajo costo, para contaminantes orgánicos de baja polaridad.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Analizar el efecto del tratamiento térmico a la biomasa (hueso de palta), respecto de la capacidad de adsorción de azul de metileno.

Generar protocolos de seguridad y manual de usuario de reactor termoquímico, a partir de .puesta en marcha y uso de reactor.

Determinar el tiempo de equilibrio para los adsorbentes producidos, en solución de azul de metileno.

Establecer las curvas de adsorción de adsorbentes, producidos a partir de hueso de palta, para azul de metileno en solución acuosa.



4. METODOLOGÍA

4.1. PREPARACIÓN DE ADSORBENTE

4.1.1. RECOLECCIÓN Y PRETRATAMIENTO DE HUESO DE PALTA

Para el presente trabajo, se utilizó hueso de palta (*Persea Americana*) principalmente variedades *Hass* y *Fuerte*, colectados mayoritariamente de los servicios de alimentación de la Universidad y del consumo de familiares y amigos. No se caracterizó el material previo a ser pretratado.

El pretratamiento del hueso de palta se llevó a cabo según se indica a continuación (Bazzo et al., 2016):

- a) Los huesos fueron lavados con agua potable, para limpiar la superficie.
- b) Se retiró el tegumento de cada hueso y luego son cortados en fragmentos menores a 2 cm ([Figura 4.1-1 \(a\)](#)).
- c) Los huesos se lavaron nuevamente con agua potable y a continuación con agua destilada tipo II.
- d) Los huesos se secaron durante 24 h a 70°C en estufa convectiva, marca Zhicheng modelo ZXRD/ZXFD, luego se dejaron enfriar en desecador ([Figura 4.1-1 \(b\)](#)).
- e) Los trozos se molieron con procesador de alimentos Moulinex 1,2,3, modelo DP800 ([Figura 4.1-1 \(c\)](#)).
- f) Se tamizó el producto con mallas U.S.A Standard #7 (2800 μm), #16 (1180 μm), #25 (710 μm), marca Gilson, por 10 min en tamizadora analítica OASS 203, marca Orto Alresa ([Figura 4.1-1 \(d\)](#)). El tamaño máximo es elegido para cumplir con estándar ASTM D2653, de tamaño para carbón activado granular (ASTM, 2005). Las fracciones de trabajo son elegidas para comparar resultados de adsorción de azul de metileno (AM) con (Elizalde-González et al., 2007).
- g) El hueso crudo (HC) se almacenó en bolsa plástica hermética, marca Ziploc, en ambiente seco y oscuro ([Figura 4.1-1 \(e\)](#)).



Figura 4.1-1: Resultados y equipos utilizados en pretratamiento de biomasa (a) hueso de palta sin tegumento (izq.) y residuo de la etapa (der.); (b) Estufa convectiva marca ZHICHENG modelo ZXFD-A5040 (Fuente: www.zhichengyq.com); (c) Procesadora 1,2,3 Moulinex, DP800 (Fuente: moulinex.cl); (d) Tamizadora Orto Alresa OASS 203 (Fuente: <http://www.mainsolutions.eu>); (e) Almacenamiento de biomasa en bolsa plástica hermética.

4.1.2. PUESTA EN MARCHA REACTOR TERMOQUÍMICO

El reactor utilizado fue fabricado en base a los requerimientos específicos para carbonización de biomasa. El equipo consiste en un reactor cerámico cilíndrico, de 5,5 cm de diámetro interno y 20 cm de largo, con carcaza de aluminio de 4,5 cm de espesor. El control de temperatura se realiza por la acción de un controlador digital PID, marca Maxthermo, modelo MC 5738, el cual está asociado a una termocupla tipo K y a una resistencia eléctrica de 10 A.

Los requerimientos de instalación estuvieron asociados a soporte, línea de alimentación de nitrógeno y de salida de gases. Una vez instalado se realizaron pruebas de estanquidad y rampas térmicas de calentamiento rápido y enfriamiento a temperatura ambiente. La atmósfera se controló ingresando nitrógeno gaseoso extra puro, marca Indura, a través de flujómetro marca Omega, modelo FMA-A2404 seteado para trabajar con este compuesto ([Figura 4.1-2](#)).

Luego se efectuó una primera carbonización de prueba con alimentación de hueso de palta, para ver la respuesta tanto del reactor ante este material, como de la biomasa al proceso de calentamiento. Una vez aprobada la operación, se procedió a continuar con la investigación y a la generación de un manual de operación y protocolo de seguridad del equipo.

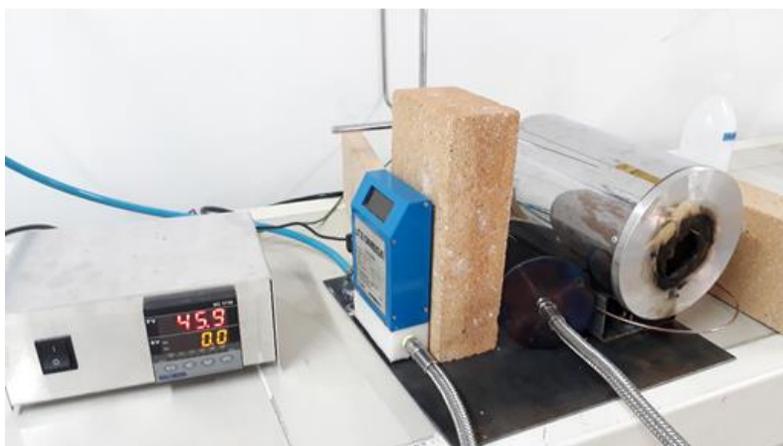


Figura 4.1-2: Montaje de reactor termoquímico para su operación.

4.1.3. PRODUCCIÓN DE CARBONES

Se seleccionó la fracción gruesa de hueso de palta (1,180 – 0,71 mm), con el fin de contrarrestar la reducción de volumen durante el proceso de carbonización. Los siguientes pasos se realizaron para la producción de carbones:

- a) Se alimentó cada crisol con HC hasta 2 mm del borde, aproximadamente, ([Figura 4.1-3 \(a\)](#)).

- b) Se colocaron los crisoles al interior del reactor, cerciorándose que la termocupla se encontraba bien centrada, caso contrario, ajustarla.
- c) Se cerró el horno, usando un tapón de lana de vidrio.
- d) Se encendió sistema de extracción y se purgó el aire, con una corriente de 50 sccm/min de nitrógeno por 20 min.
- e) Se *seteó* curva de calentamiento y se inició el proceso, una vez se haya evacuado el aire, durante el calentamiento se redujo el flujo de inerte a 35 sccm/min. Cabe destacar que se trabajó con 2 curvas de calentamiento, las cuales se detallarán más adelante.
- f) Terminada la carbonización, se aumentó el flujo de nitrógeno a 50 sccm/min y se esperó que la temperatura descienda hasta 50°C.
- g) Los crisoles con los carbones se retiraron del horno y se colocaron en desecador de vacío ([Figura 4.1-3 \(b\)](#)).
- h) Tras 1 h, los carbones, se fueron masados y almacenados en vaso precipitado dentro de desecador de vacío hasta su utilización.



Figura 4.1-3: Biomasa alimentada a reactor (a) y carbón obtenido (b).

Para evaluar el efecto del proceso de carbonización en el rendimiento de adsorción de la biomasa, se llevan a cabo 2 curvas de calentamiento, estas son:

- i. Una rampa de calentamiento de 20°C/min hasta los 390°C, con un tiempo de retención de 1 min y luego se eleva la temperatura hasta 400°C con la misma velocidad de calentamiento, manteniéndolo por 1 h. Se realiza esta pausa, con el fin de reducir el efecto de la inercia térmica del horno. el producto de este proceso se denomina CAR400.
- ii. Una rampa de calentamiento de 20°C/min hasta los 440°C, con un tiempo de retención de 1 min y luego se eleva la temperatura hasta 500° con una velocidad de 10°C/min, manteniéndolo por 1 h. Se realiza esta pausa para reducir reacciones indeseadas. Se llama CAR500 al producto de este tratamiento.

4.2. ÁREA BET Y POROSIDAD

Se realizó análisis de isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K en equipo 3FLEX Micromeritics, del Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos de la Pontificia Universidad Católica, para análisis de área y porosidad. Las muestras fueron degasificadas a 300°C por 5 horas y analizadas según protocolos internos en.

Los rangos de presiones relativas usados para la regresión del modelo BET, dependieron de la respuesta de cada material y para los cálculos de área de microporo se programó el equipo con el modelo de Harkins-Jura.

4.3. pH DE ADSORBENTE

El procedimiento para medir el pH de las muestras de adsorbente se basó en la norma ASTM D 3838 (ASTM, 1999). Este consiste en generar una solución 10% p/v de material, la cual es calentada hasta ebullición por 15 min, con placa agitadora-calefactora HSC, marca VELP ([Figura 4.3-1 \(a\)](#)). Transcurrido el tiempo, la solución se filtró y se esperó a que enfriara hasta 50°C, el pH se midió con pHmetro marca RoHS, modelo PH-009 ([Figura 4.3-1 \(b\)](#)), todas las mediciones de pH se realizan con este instrumento.



Figura 4.3-1: (a) Placa agitadora-calefactora HSC, marca VELP (Fuente: www.velp.com), (b) pHmetro RoHS modelo PH-009 (Fuente: amazon.com).

4.4. SOLUCIONES MADRE – CURVA DE CALIBRACIÓN

Para cuantificar el potencial adsorbente de la biomasa, se utilizaron soluciones de azul de metileno. Para ello se realizaron soluciones madre con el reactivo sólido grado analítico marca Chemix y GA (Color Index 52015). Cada solución madre se preparó masando determinada cantidad de reactivo en balanza semianalítica marca Radwag, modelo PS 1000/C/1 ([Figura 4.4-1 \(a\)](#)), los cuales se traspasaron cuantitativamente a matraz aforado de 250 mL y disueltos con agua destilada tipo II. La solución se almacenó en botellas ámbar en lugar seco y oscuro a temperatura ambiente.

Las curvas de calibración se realizaron junto con cada preparación de solución madre, para ello se alimentaron distintas alícuotas de AM a matraces aforados de 100 mL, los que son enrazados y homogenizados, para rango de 0 a 6 mg/L. Luego se midió absorbancia de cada solución en espectro fotómetro UV-VIS marca Mecasys modelo Optizen Pop ([Figura 4.4-1](#) (b)) en longitud de onda de 664 nm, con cubetas de poliestireno, de 10 mm de paso óptico.



Figura 4.4-1: (a) Balanza semi analítica ragwag C1000 (Fuente: <http://radwagusa.com>) y (b) Espectrofotómetro optizen pop de mecasys (Fuente: <http://english.mecasys.co.kr>).

4.5. CINÉTICA DE ADSORCIÓN

La determinación de las cinéticas de adsorción, se realizó a temperatura ambiente (25°C), utilizando un procedimiento modificado de (Waranusantigul, Pokethitiyook, Kruatrachue, & Upatham, 2003). Esta modificación consistió en utilizar varios matraces con igual concentración de adsorbato, razón sólido/líquido, temperatura y agitación, los cuales fueron retirados y filtrados en distintos tiempos.

Se prepararon soluciones de 100 mL a una concentración de 18 mg/L y razón sólido/líquido de 2 g/L. Las soluciones fueron agitadas en shaker marca Dragon Laboratory Instruments Limited, modelo Orbital Shaker SK-O330-Pro ([Figura 4.5-1](#) (a)) a 200 rpm. Cumplido el tiempo de agitación, cada matraz se retiró del equipo y filtró con papel de nitrocelulosa 0,45 μm , marca Sartorium Stedim Biotech, utilizando una bomba de vacío marca Gemmy Industrial Corp modelo SU-660 ([Figura 4.5-1](#) (b)). El filtrado fue almacenado en contenedores plásticos y guardados en oscuridad, hasta su análisis. Para medir la concentración del filtrado, se tomaron alícuotas, las cuales fueron aforadas hasta 100 mL, para que la lectura quedara dentro de las curvas de calibración, luego cada punto se midió por triplicado, con los mismos equipos reportados en sección 4.4.

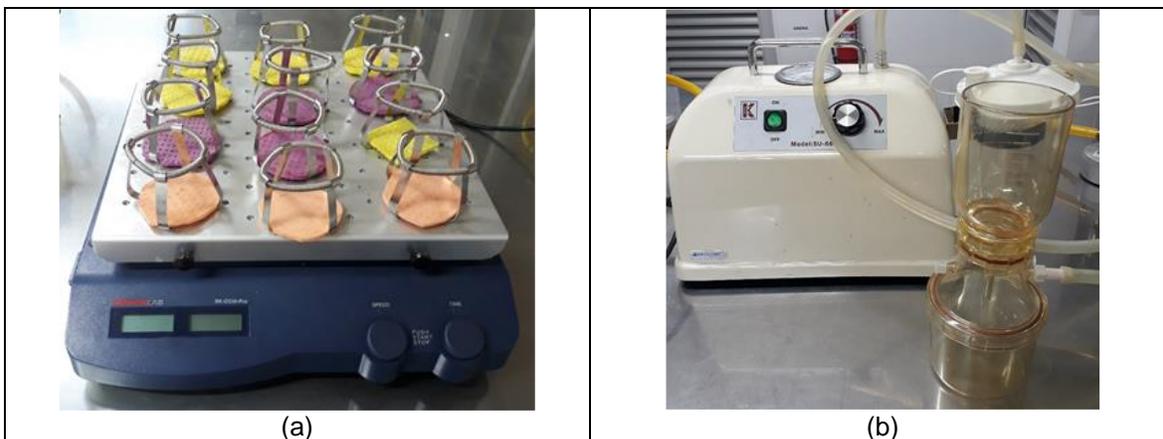


Figura 4.5-1: (a) Shaker Dragonlab SK-O330 y (b) Bomba de vacío Gemmy SU 660.

4.6. ISOTERMA DE ADSORCIÓN EN FASE ACUOSA

Para evaluar el efecto de los distintos tratamientos térmicos sobre los adsorbentes, se determinó el número de azul de metileno, mediante el procedimiento estandarizado ASTM D-3860 para la determinación de la capacidad de carbón activado mediante la técnica de isoterma en fase acuosa (ASTM, 2009).

Se trabajó en matraces Erlenmeyer de 100 mL, los cuales fueron agitados a 200 rpm por 24 horas, cubiertos con papel metálico reacciones fotoquímicas, a una razón sólido/líquido constante de 2 g/L, pH de mezcla y temperatura ambiente de 25°C, modificando la concentración de adsorbente. Una vez alcanzado el equilibrio, las muestras fueron filtradas y se midió pH y concentración final, de acuerdo con procedimiento descrito en sección 4.5 de este documento.

4.7. PUNTO DE CARGA CERO

El procedimiento para determinar el punto de carga cero está basado en el reportado por (Faria et al., 2004; Rivera-Utrilla et al., 2001). Los reactivos usados son grado analítico. A continuación, se describen los pasos del procedimiento:

- a) Se preparó una solución 0,1M de NaCl.
- b) Se alimentó 50 mL de ésta en vaso pp.
- c) Se ajustó pH usando HCl o NaOH 0,01 M. El rango de medición se define según resultado de determinación de pH.
- d) Se alimentaron 150 mg de muestra a cada vaso y forraron con papel metálico.
- e) Se agitó en shaker a 250 rpm por 24 h.
- f) Se midió pH final de la suspensión.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. RESULTADOS GENERALES

5.1.1. RENDIMIENTO DE CARBONIZACIÓN

Se determinó el efecto de la temperatura de carbonización sobre la producción de material adsorbente a través de ecuación (9). Como se observa en la [Figura 5-1](#), en la pirólisis a 400°C se obtuvo un rendimiento promedio de carbón de $36,5 \pm 3,2\%$ ($N = 4; \alpha = 0,05$), mientras que para la carbonización de 500°C fue de $28,9 \pm 1,6\%$ ($N = 6; \alpha = 0,05$).

Estos valores son coincidentes con los rendimientos típicos en la producción de carbón a partir de biomasa a esta temperatura, los cuales se encuentran de un 25% a 40% (Basu, 2013b; Gurevich et al., 2015). Por otra parte, son levemente superiores a los rendimientos reportados por Sánchez et al. (2017), quien obtuvo rendimientos de 29,3% y 25,1% para pirólisis efectuadas a 400°C y 500°C, respectivamente (Sánchez et al., 2017).

A partir de los datos experimentales, se puede inferir con un 95% de certeza que variar la temperatura de 400° a 500°, tiene un efecto significativo sobre el rendimiento de la producción de carbón y esboza que estos productos podrían tener propiedades estructurales y superficiales diferentes, debido a la descomposición y volatilización de sus constituyentes (Jian et al., 2018; Oliveira et al., 2017).

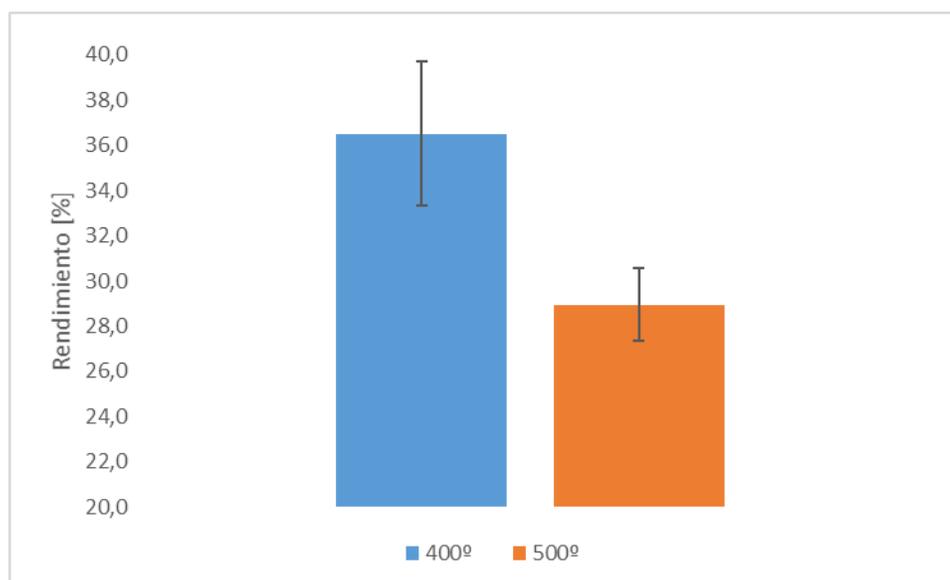


Figura 5-1: Rendimiento promedio de carbonización, barras de error corresponden al intervalo de confianza ($\alpha < 0,05$).

5.1.2. CURVA DE CALIBRACIÓN

Durante el desarrollo de este trabajo, se generaron 2 soluciones madres, las cuales fueron sometidas a un barrido espectral desde los 600 nm hasta los 700 nm, con sensibilidad de 1 nm. Para ambos casos la máxima absorbancia se encuentra a los 664 nm, coincidente con varios estudios previos (Hesas et al., 2013; Macedo et al., 2006; Padrón et al. González, 2013; Palma et al., 2016; Waranusantigul et al., 2003). De esta forma se correlaciona la concentración de reactivo con la absorbancia leída.

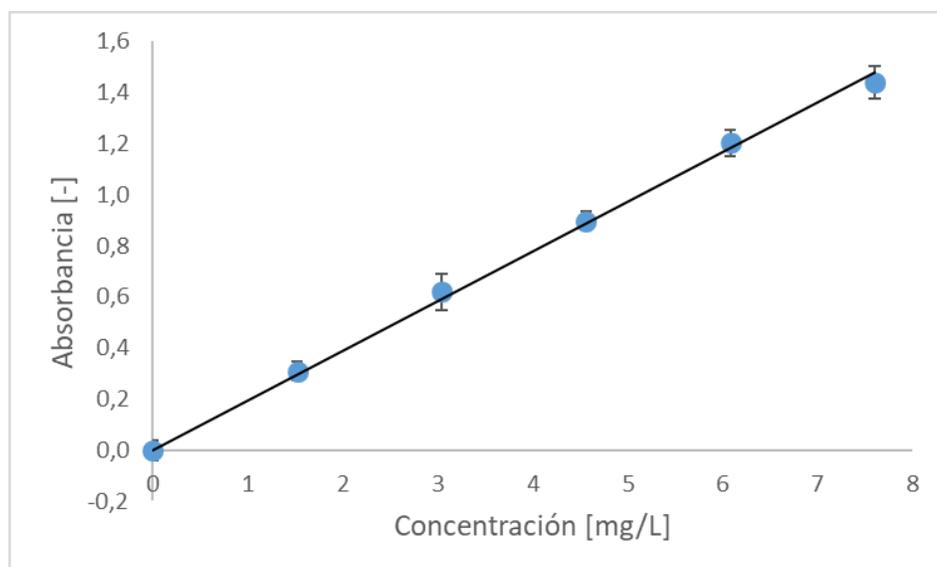


Figura 5-2: Curva de calibración para azul de metileno a longitud de onda de 664 nm, barras de error corresponde a intervalo de confianza con un 95% de certeza.

En la [Figura 5-2](#) se observa la primera curva de calibración realizada, la segunda se puede encontrar en [Anexo:](#). Las ecuaciones obtenidas, junto con sus coeficientes de correlación (R^2) se encuentra en [Tabla 5-1](#):

Tabla 5-1: Regresiones y respectivos índices de correlación. “Abs” corresponde a absorbancia y “Conc” a concentración.

Regresión	Ecuación	R^2	Usos
1	$Abs [-] = 5,141 \cdot Conc[mg/L]$	0,998	Cinética e isoterma de HC, cinética de carbón 500°C.
2	$Abs[-] = 4,971 \cdot Conc[mg/L]$	0,997	Cinética e isotermas de carbón 400°C y 500°C.



5.1.3. pH DE ADSORBENTE Y PUNTO DE CARGA CERO

Los resultados para la determinación de acidez y punto de carga cero de los adsorbente se encuentran resumidos en la [Tabla 5-2](#). En ella se puede observar la naturaleza ácida del HC y su alcalinización por efecto de la pirólisis, ya que tanto el pH como el punto de carga cero aumentan con el tratamiento térmico.

Tabla 5-2: Resultado caracterización de acidez y punto de carga cero para los diferentes adsorbentes.

	HC	CAR400	CAR500
pH	5,3	9,8	9,3
Punto de carga cero	6,7 ± 0,5	7,2 ± 0,4	7,4 ± 0,3

5.1.4. ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE NITRÓGENO

Durante el proceso de desgasificación, los materiales comenzaron a eliminar aceite, lo cual dificultó la lectura del equipo, motivo por el cual en la [Tabla 5-3](#) se encuentran resultados preliminares de estos ensayos. La liberación de aceite, por parte de los carbones, se asocia a la presencia de otros productos pirolíticos, que no fueron volatilizados o extraídos del reactor durante la carbonización quedando capturados en los carbones durante el enfriamiento del equipo. Por este motivo no fue posible obtener la distribución de tamaño de poros de los materiales. Ante esto, se propone el estudio del avance de la pirólisis del hueso de palta en función del tiempo de residencia y/o modificar la extracción de gases del equipo.

Se presenta la isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno para CAR400 ([Figura 5-3](#)), de manera representativa para los tres materiales, las curvas de HC y CAR500 se pueden ver en la [Figura I-3](#) en Anexo. Las curvas comienzan cóncavas, presentan una amplia rodilla, forman un plató a bajas capacidades de adsorción de nitrógeno y finalmente se satura la lectura. Este tipo de comportamiento se asocia a una isoterma tipo II, según la clasificación de la IUPAC, lo que significa que los materiales son no porosos.

Los resultados obtenidos a partir de estos análisis se presentan en la [Tabla 5-3](#). En ella se aprecia que la biomasa presenta características de un material macroporoso, sin área interna apreciable. Por otra parte, se puede ver cómo al aumentar la temperatura de carbonización se incrementa el área BET, especialmente la superficie interna, lo que se asocia al desarrollo incipiente de mesoporos, la cual pasa de ser un 50% en CAR400 a un 80% en CAR500, respecto del total. Sin embargo, las áreas medidas no superan los 10 m²/g, lo que difiere de lo reportado en la bibliografía: Elizalde-González et al., consiguió áreas específicas para biomasa de hueso de palta y semilla de guayaba de 53 y 136 m²/g, con tamaños de partícula similares a los usados en este trabajo (Elizalde-González & Hernández-Montoya, 2009; Elizalde-González et al., 2007), mientras que Mekonnen reportó superficies del orden de los 5 m²/g, para hueso de palta y piel de papaya con tamaño de 150 μm (Mekonnen et al., 2015). De forma análoga, el área de los carbones se encuentra dos órdenes de magnitud, respecto de otros carbones sin activar, con la salvedad que fueron sometidos durante 4 horas a carbonización (Elizalde-González et al., 2007).

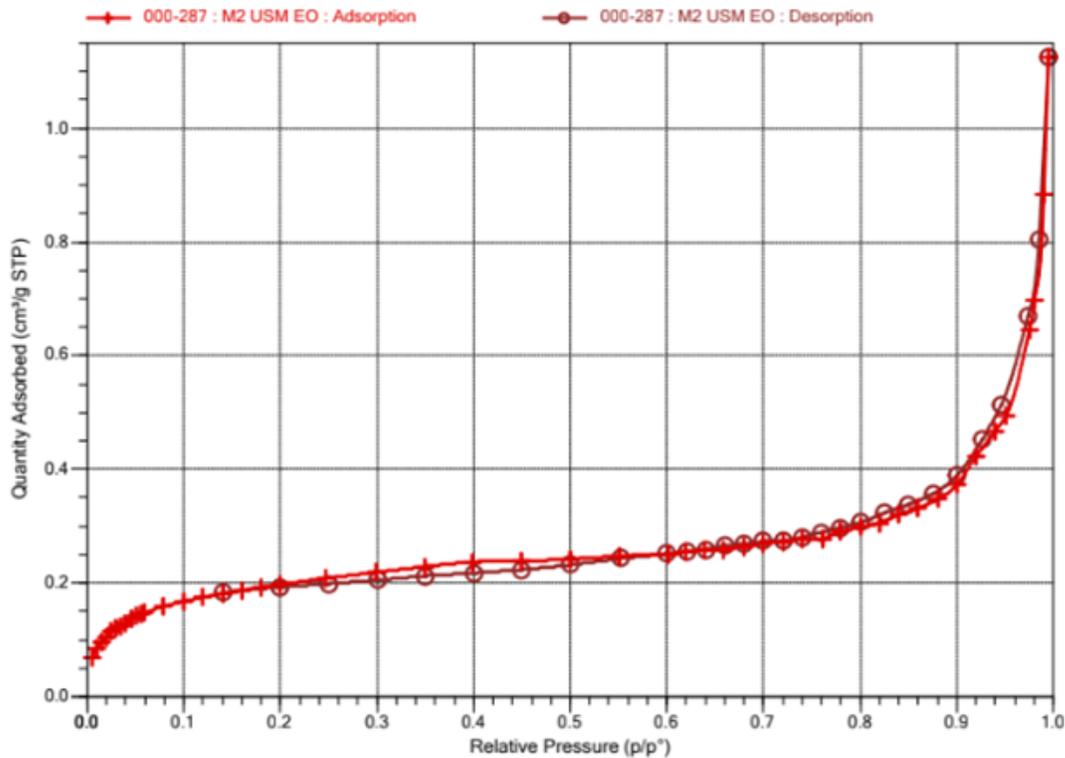


Figura 5-3: Isoterma de adsorción de N_2 para CAR400.

Tabla 5-3: Resultados preliminares de isoterma de adsorción de N_2 .

	HC	CAR400	CAR500
Tipo de Isoterma	II	II	II
Área BET [m^2/g]	0	2	6
Área interna [m^2/g]	0	1	5
Tamaño de poro [nm]	11	8	4

La baja área específica de los materiales se asocia a lo siguiente: (i) la no activación del material, por lo que no se favorece la formación de estructura interna y (ii) al efecto de los aceites observados durante la desgasificación, tanto por la interferencia que efectuó al equipo, como por estar ocupando el volumen de poro. Jimenez-Cordero et al., extrajo los aceites de semilla de uva, previo a trabajar con ellas como precursor de material adsorbente (Jimenez-Cordero et al., 2013), lo cual podría ser una alternativa a lo propuesto anteriormente.

5.2. CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Se establece el efecto del tiempo de contacto sobre la adsorción de AM para cada material adsorbente. El estudio de estas curvas es importante para determinar el tiempo mínimo en el que se logra el equilibrio, mientras que entrega información fenomenológica del proceso.

5.2.1. CINÉTICA CON HC

Durante el estudio del efecto del tiempo de contacto del HC con soluciones de AM, se observó un fenómeno de aglomeración, donde el AM formaba una suspensión de partículas en el interior de los matraces. Cabe destacar que se descarta que sea HC fino, pues se tamizó hasta los 0,71mm, y que la densidad del material era mayor que la del agua, por lo que no flotó.

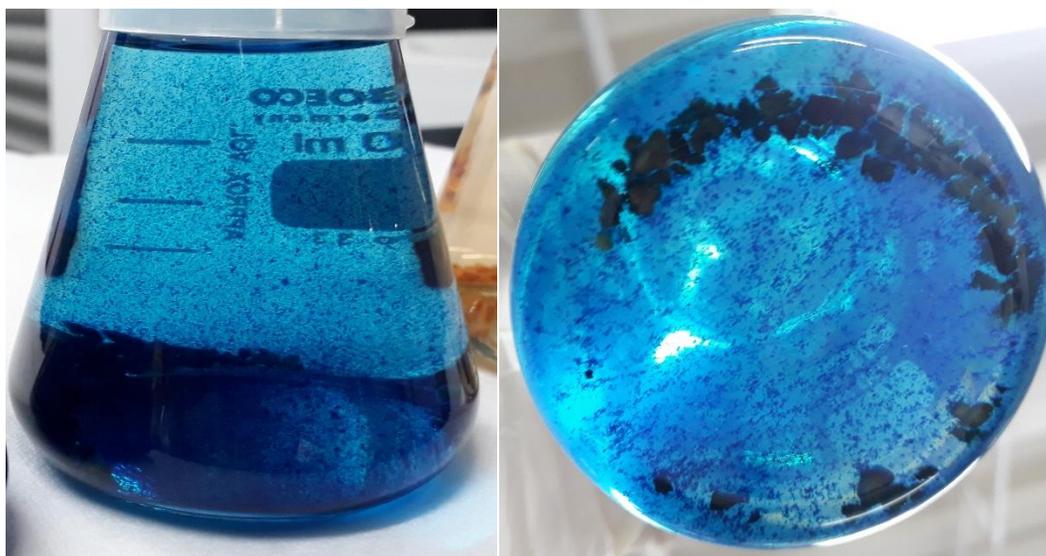


Figura 5-4: Imágenes de batch's de HC en contacto con soluciones de AM. Puntos turbios corresponden a fenómeno observado.

Si bien, este fenómeno no ha sido reportado previamente en la literatura, podría deberse a: (i) Emulsificación de micelas de aceite natural de hueso que captaron AM de la solución (Yu et al., 2013) y/o (ii) Coagulación del AM debido a la presencia de compuestos de hierro y magnesio en los huesos de palta (Elizalde-González et al., 2007; Maitera et al., 2014; Sánchez et al., 2017). Derivados del primer elemento, han sido ampliamente utilizados en el tratamiento de aguas como coagulante (Canga-rodríguez et al., 2011; Cheremisinoff, 2002; Samer, 2012), mientras que compuestos del segundo, se ha comenzado a investigar recientemente debido a sus propiedades para desestabilizar cargas, encontrándose mejores resultados que con hierro y aluminio en la coagulación de microalgas (Zhang et al., 2016).

Estas partículas no pudieron ser aisladas y estudiadas, ni se pudo reconocer si fueron filtradas o si colapsaron al encontrarse con el filtro, afectando la calidad del RIL tratado, por lo que se tratarán estos resultados como adsorción aparente. Debido a lo anterior, se concluye que existe una oportunidad de continuidad en la investigación de este fenómeno, mediante el análisis de un blanco al cual se analice la presencia de metales y aceites en solución, posibilitando el desarrollo de nuevos procesos de purificación de aguas.

Durante el estudio cinético de adsorción aparente de AM sobre HC ([Figura 5-5](#)), se observa una gran pendiente inicial en la primer hora de contacto, luego la velocidad de adsorción va decayendo paulatinamente y finalmente debido al solapamiento de los intervalos de confianza, se infiere que estadísticamente hablando, no existe diferencia significativa entre la cantidad de AM adsorbido a 19 y 24 horas, por lo cual se define como en estado de equilibrio.

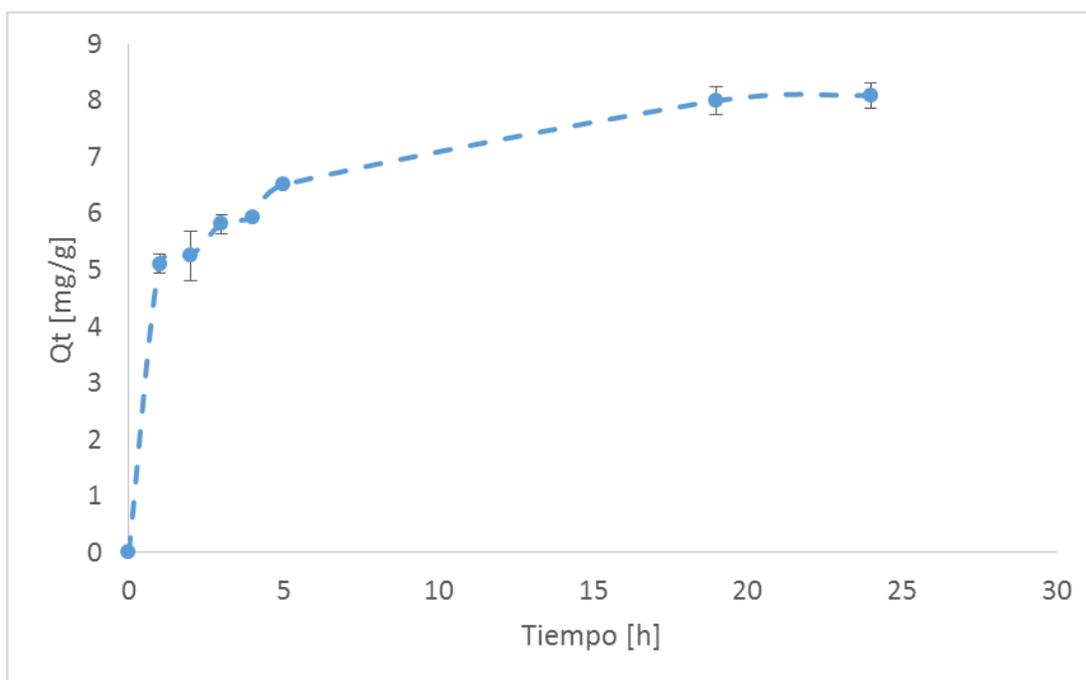


Figura 5-5: Cinética de adsorción aparente de AM en HC, para concentración inicial de 18 mg/L, los puntos corresponden a los promedios de las mediciones (N=3).

Se realizaron las linealizaciones para ajustar los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden (ver Anexo: , [Figura I-4](#)). Si bien los coeficientes de determinación de ambos ajustes son elevados ($R^2 > 0,99$) ([Tabla 5-4](#)), al efectuar la regresión de los parámetros se observa que el modelo de primer orden no es capaz de describir de forma adecuada el comportamiento del sistema en función del tiempo ([Figura 5-6](#)). Este resultado entrega indicios de que el proceso de sorción de AM en hueso de palta podría ser del tipo química, sin embargo, hace falta verificar el calor isostérico para confirmar esta afirmación.

Tabla 5-4: Parámetros de regresión lineal y modelos cinéticos para HC.

Pseudo-primer orden	Pseudo-segundo orden
<i>Pendiente</i> = -0,1101	<i>Pendiente</i> = 0,1177
<i>Intercepto</i> = 0,6873	<i>Intercepto</i> = 0,1513
$R^2 = 0,9916$	$R^2 = 0,9987$
$K_1 = 2,54 \cdot 10^{-1} [1/h]$	$K_2 = 9,16 \cdot 10^{-2} [g/h \cdot mg]$
$Q_{eK1} = 4,87 [mg/g]$	$Q_{eK2} = 8,50 [mg/g]$

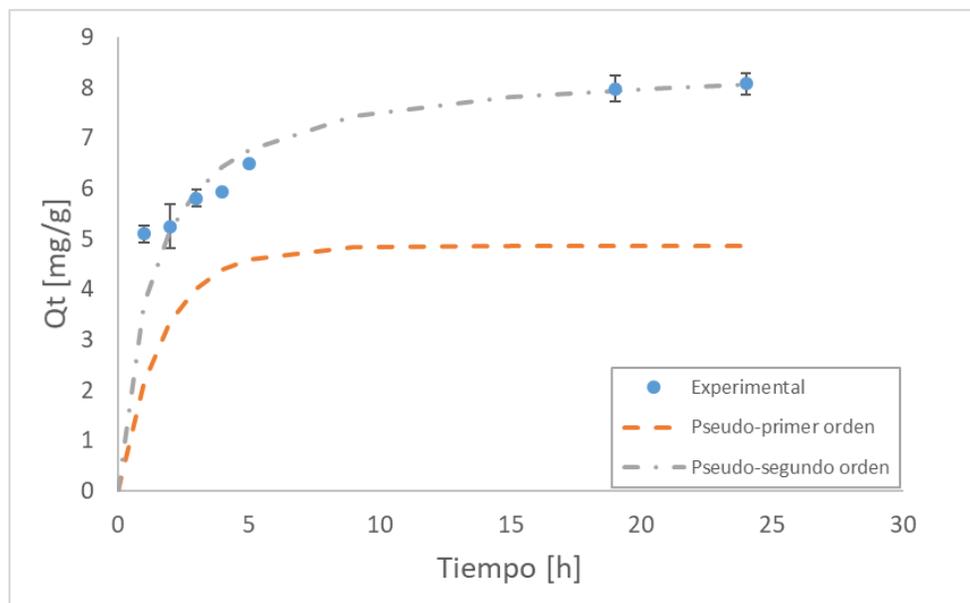


Figura 5-6: Cinética experimental y modelos obtenidos a través de regresión lineal.

5.2.2. CINÉTICA CON CAR500

Los estudios de adsorción de AM sobre CAR500 se llevaron a cabo en los meses de diciembre de 2017, febrero y principios de marzo de 2018, por el cierre de las dependencias de la Universidad. Se hace referencia a esto, pues se encontraron discrepancias entre los resultados obtenidos antes y después del cierre por vacaciones, motivo por el cual se presentan dos curvas cinéticas, sin embargo, sólo se profundiza en el análisis de la segunda.

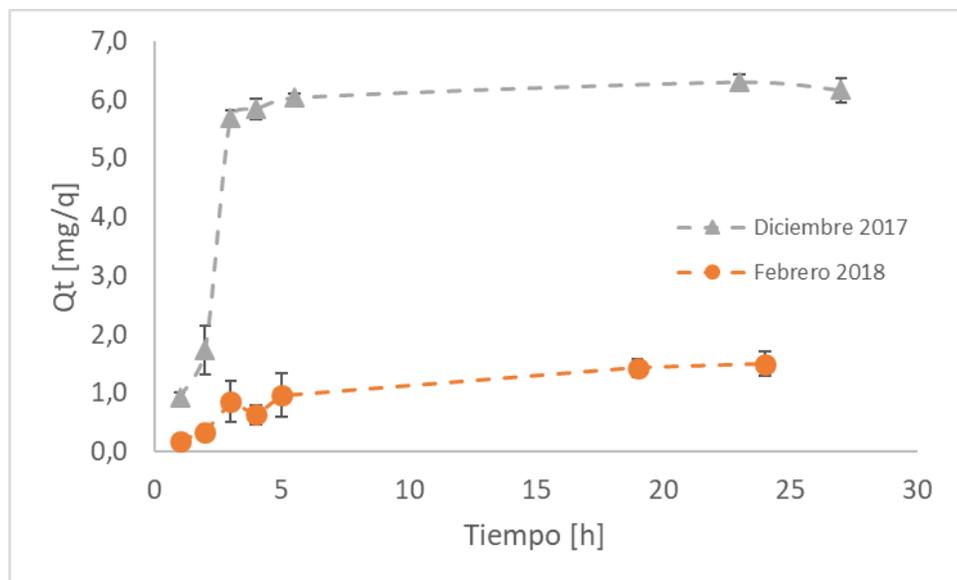


Figura 5-7: Cinéticas de adsorción de AM sobre CAR500, triángulos corresponden a curva efectuada en diciembre de 2017, mientras que círculos a febrero de 2018, barras de error corresponden a 2 desviaciones estándar (N=2).

Como se puede ver en la [Figura 5-7](#), la curva realizada en 2017 presenta un comportamiento creciente, llegando al equilibrio en torno a las 5 horas con una capacidad máxima de adsorción del orden de los 6 mg/g, mientras que la de febrero de 2018, sigue una tendencia creciente, llegando a una capacidad en equilibrio de aproximadamente 1,5 mg/g, un 25% respecto de la primera.

Cabe destacar que las desviaciones estándar de ambos sets de datos tienen el mismo orden de magnitud, por lo que se puede decir que tienen el mismo origen, este puede deberse a que los carbones flotan, motivo por el cual no se contacta toda el área disponible (Cecen, 2011), junto con la imprecisión del procedimiento para determinar la concentración de las soluciones y el ruido natural del sistema.

Para explicar la discrepancia de curvas, se realizó quintuplicado a un punto, se verificó humedad en los carbones, se cambió de solución madre y se recarbonizó muestras, sin encontrar respuestas claras. Por otro lado, se descarta efecto de estratificación del adsorbente en su contenedor, pues la toma de muestras se llevó a cabo mediante método de cono y cuarteo, según Norma ASTM E-300 (ASTM, 2003). Se destaca que se ha reportado el cambio de propiedades de carbones por efecto de envejecimiento y oxidación, en el tratamiento de suelos (Ghaffar et al., 2015; Mia, Dijkstra, & Singh, 2017), por lo que se propone generar una línea investigativa respecto del envejecimiento de carbones como material adsorbente en fase acuosa.

A la curva efectuada en febrero de 2018, se realizaron las regresiones lineales para compararla respecto de los modelos cinéticos ([Figura I-5](#) en [Anexo: Gráficos complementarios](#)), en esta ocasión el modelo de pseudo-primero orden, presenta un mejor coeficiente de determinación que el modelo de pseudo-segundo orden. Al comparar la regresión de los modelos con los datos experimentales ([Figura 5-8](#)), se observa que el modelo de pseudo-primero orden sobreestima la respuesta del sistema en las primeras horas, pero describe adecuadamente un plató, por su parte, la regresión del modelo de pseudo-segundo orden, se ajusta mejor a los datos experimentales. Por lo tanto, no es adecuado suponer la naturaleza energética de la adsorción de AM sobre CAR500.

Tabla 5-5: Parámetros de regresión lineal y modelos cinéticos para CAR500

Pseudo-primero orden	Pseudo-segundo orden
<i>Pendiente</i> = -0,08	<i>Pendiente</i> = 0,493
<i>Intercepto</i> = 0,1701	<i>Intercepto</i> = 3,90
$R^2 = 0,9788$	$R^2 = 0,945$
$K_1 = 1,84 \cdot 10^{-1} [1/h]$	$K_2 = 6,22 \cdot 10^{-2} [g/h \cdot mg]$
$Q_{eK1} = 1,48 [mg/g]$	$Q_{eK2} = 2,03 [mg/g]$

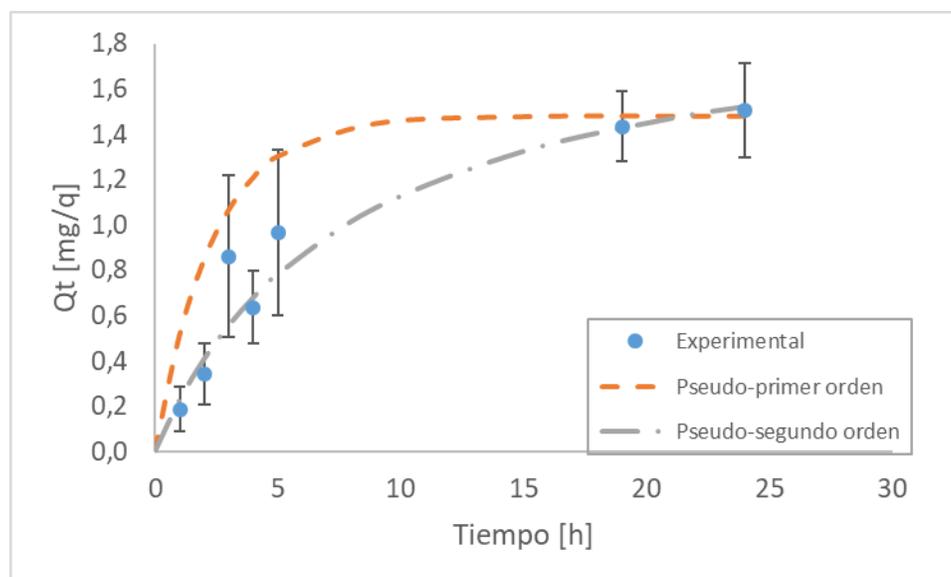


Figura 5-8: Cinética experimental y modelos obtenidos a través de regresión lineal, para CAR500.

5.2.3. CINÉTICA CON CAR400

Al igual que los adsorbentes anteriores, se realiza un estudio cinético de la adsorción de AM sobre CAR400. En este proceso, se observa una tendencia constante durante las primeras 5 horas de contacto. Luego, entre las 19 y 24 horas no se observa diferencia significativa entre los valores, por lo que se asume se llega al equilibrio, con una capacidad máxima de adsorción en equilibrio de 2,1 mg/g.

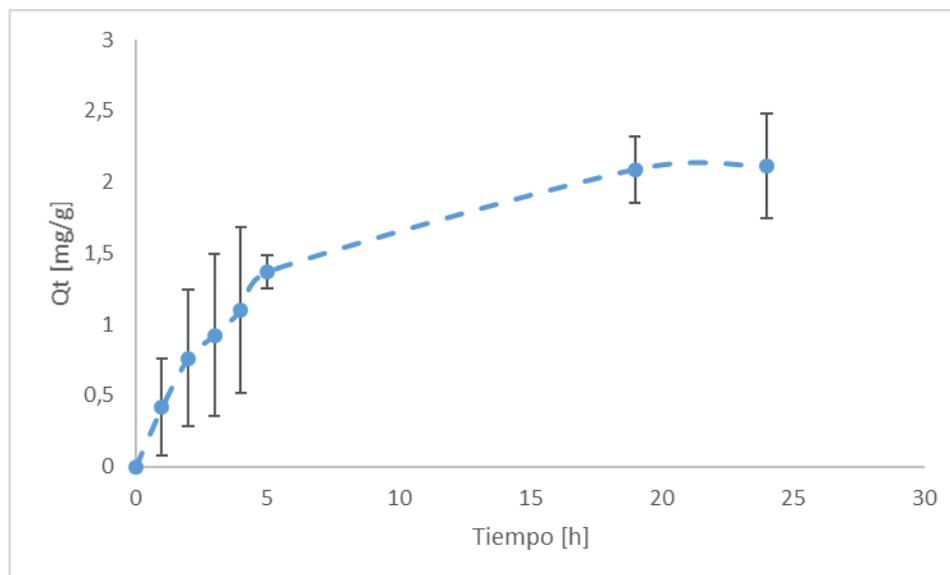


Figura 5-9: Cinética de adsorción de AM en CAR 400, para concentración inicial de 18 mg/L, los puntos corresponden a los promedios de las mediciones ($N=2$) barras de error corresponden a dos desviaciones estándar.

Se estudió el comportamiento de esta curva a través de regresiones lineales (Figura I-6 en Anexo: Gráficos complementarios), de manera similar a lo sucedido para las curvas de HC y CAR500, ambas regresiones cuentan con un elevado coeficiente de determinación, ambos mayores a 0,99. De manera similar a la anterior, tras realizar las regresiones de los parámetros, el modelo de pseudo-primer orden sobreestima la respuesta del sistema, mientras que el de pseudo-segundo orden se ajusta a los datos. Nuevamente, en consideración de los resultados, se concluye, que la información no es suficiente para identificar si se trata de un fenómeno de fisisorción o quimisorción.

Tabla 5-6: Parámetros de regresión lineal y modelos cinéticos para CAR400.

Pseudo-primer orden	Pseudo-segundo orden
<i>Pendiente</i> = $-0,1031$	<i>Pendiente</i> = $0,3642$
<i>Intercepto</i> = $0,365$	<i>Intercepto</i> = $2,1518$
$R^2 = 0,998$	$R^2 = 0,994$
$K_1 = 2,37 \cdot 10^{-1} [1/h]$	$K_2 = 6,16 \cdot 10^{-2} [g/h \cdot mg]$
$Q_{eK1} = 2,31 [mg/g]$	$Q_{eK2} = 2,75 [mg/g]$

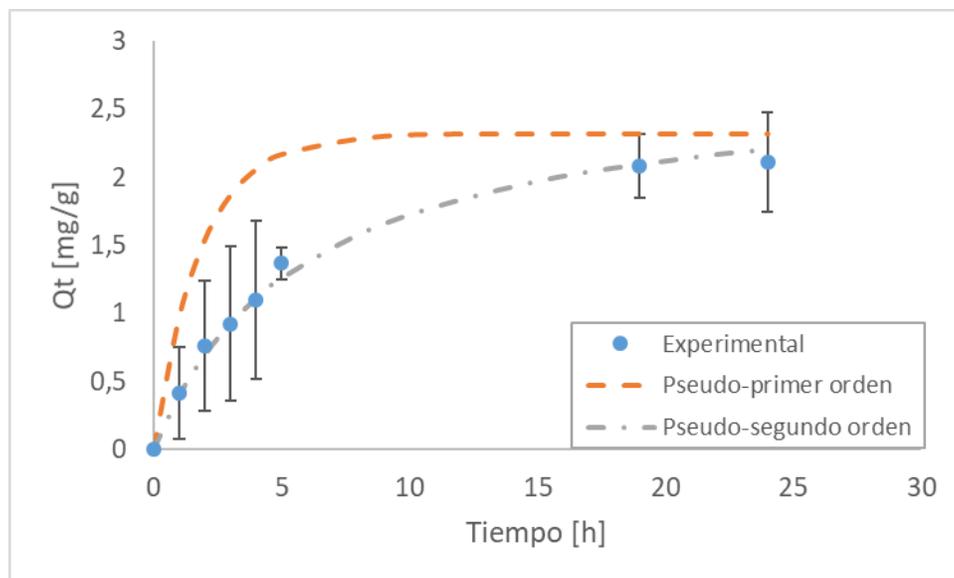


Figura 5-10: Cinética experimental y modelos obtenidos a través de regresión lineal, para adsorción de AM sobre CAR400

5.2.4. ANÁLISIS GLOBAL

Del comportamiento de las curvas cinéticas, se determinó que adsorbato y adsorbente se mantendrán en contacto por 24 horas para lograr el equilibrio de las fases. Sin embargo, las interacciones que suceden en la adsorción de MB sobre HC, fueron distintas a las de los carbones, pues el primero se ajusta mejor a una cinética de pseudo-segundo orden, mientras que el material carbonizado a una de pseudo-segundo orden. Hace falta analizar el calor isostérico de adsorción de los materiales.

Al compararlo con bibliografía se encuentran tiempos del mismo orden de magnitud para adsorbentes de tamaño de tamaño de partícula similar (Díaz-Muñoz et al., 2016; Elizalde-González et al., 2017), sin embargo, se han reportado menores tiempos de equilibrio, tanto para biomasa como carbones, cuando el tamaño de partícula es menor, lo que se atribuye a que se reducen impedimentos difusionales desde la solución hacia la superficie del adsorbente (Forgacs et al., 2004; Guerrero-Coronilla et al., 2015; Srinivasan & Viraraghavan, 2010; Waranusantigul et al., 2003).

5.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

El estudio de las isotermas de adsorción es relevante, para la caracterización y comparación de los materiales adsorbentes, pues dan cuenta de la capacidad máxima de adsorción. Estas curvas son estudiadas a través de los modelos de Langmuir, Freundlich y la clasificación cualitativa de Giles.

5.3.1. ISOTERMA CON HC

Los resultados muestran una pendiente inicial pronunciada para concentraciones de equilibrio de hasta 2 mg/L, aproximadamente, luego, se reduce la magnitud de la pendiente, formándose en una amplia rodilla, la cual culmina en un plató aparente de 12,4 mg/g, cuando la concentración de equilibrio llega a los 23 g/L, luego al aumentar la concentración hasta 70 mg/L se vuelve a encontrar un aumento en la capacidad de adsorción del hueso de palta. Esto indica que existe una alta afinidad entre adsorbato y adsorbente a bajas concentraciones, luego se logra una primera saturación de la superficie de adsorbente y al aumentar en gran medida la concentración de AM, el potencial vuelve a ser lo suficientemente grande, como para promover adsorción.

Al compararla con la clasificación de Giles, dentro del rango de estudio, se asemeja a una curva tipo H3, es decir, se encuentra desplazada en el eje y presenta una segunda alza. Giles et al. (1960), se asocian curvas tipo H a la adsorción de grandes unidades de adsorbato, lo que refuerza la hipótesis de la formación de una emulsión con micelas de aceite de hueso que captaron AM (discutido en el apartado 5.2.1); por otra parte, la subclasificación 3 hace alusión a la segunda alza que se observó para una concentración de equilibrio de 70 mg/L, la cual se atribuye a la generación de superficie fresca para la adsorción, ya sea por efecto de la reorientación del adsorbente, penetración más profunda del adsorbente o, por interacciones adsorbente-adsorbente, que generan nuevos sitios activos(Giles et al., 1960).

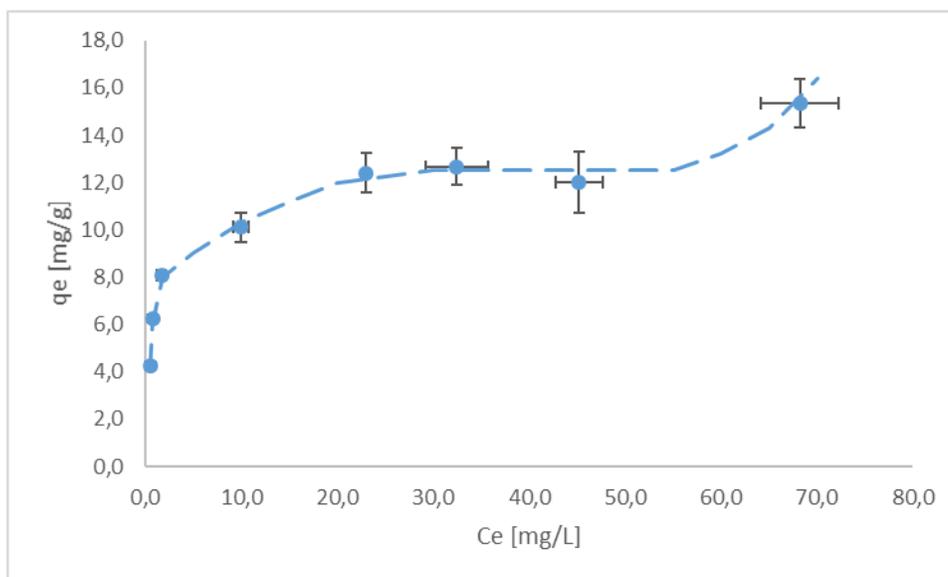


Figura 5-11: Isoterma de adsorción aparente de AM en HC, barras de error corresponden a 2 desviaciones estándar (N=3).

Al comparar los resultados con los modelos de Langmuir y Freundlich obtenidos de la linealización, se observa que ambos se ajustan de forma adecuada. Para el caso del primero, sobreestima la curva de inflexión y su plató considera a los tres puntos finales. Por su parte, el modelo de Freundlich subestima la rodilla, se desajusta en la zona constante y alcanza al punto final. Cabe destacar que las regresiones no consideran al punto final, debido a que los modelos de Langmuir y Freundlich no describen convexidades.

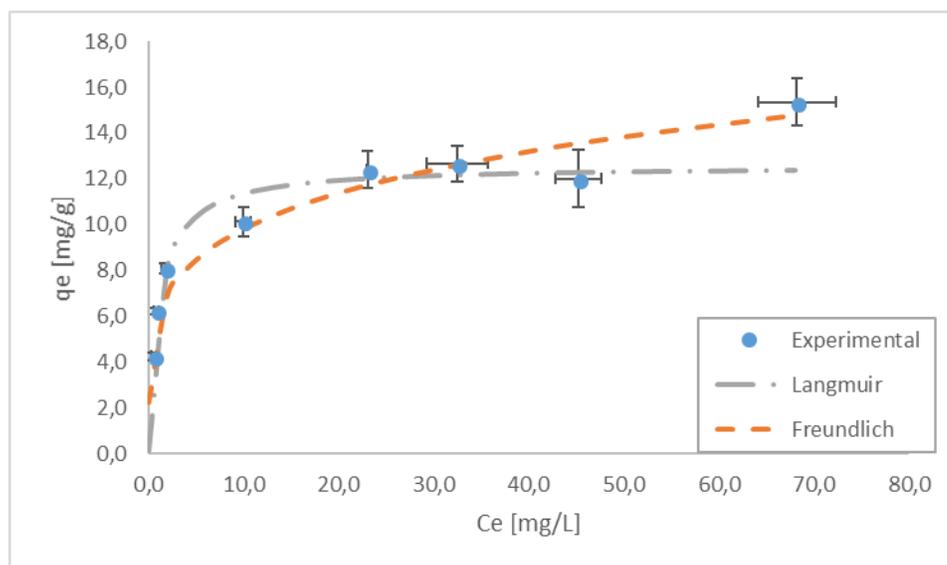


Figura 5-12: Isoterma de adsorción aparente de AM en HC, junto a modelos de Langmuir y Freundlich, barras de error corresponden a 2 desviaciones estándar (N=3).

Si se comparan los coeficientes de correlación, entre ambos ajustes, el modelo de Langmuir presenta un valor superior y una capacidad de adsorción en equilibrio de 12,6 mg/g. Este valor es sólo un 1,5% superior al valor experimental de 12,4 mg/g. Al contrastar, Bazzo et al., 2016, en su investigación con hueso de palta en la adsorción de cristal violeta, con un tamaño de partícula de 250 μm y concentración de equilibrio de 200 mg/L reportaron una capacidad de adsorción de unos 65 mg/g (Bazzo et al., 2016).

Tabla 5-7: Parámetros y coeficiente de determinación obtenidos de la linealización de los datos.

Langmuir	Freundlich
$R^2 = 0,997$	$R^2 = 0,892$
$Q_m = 12,6 \text{ [mg/g]}$	$n = 4,7$
$K_L = 0,94 \text{ [L/mg]}$	$K_F = 6,02 \text{ [mg} \cdot \text{L}^{1/n}/\text{g]}$

5.3.2. ISOTERMA CON CAR400

Los resultados obtenidos, si bien presentan gran dispersión, muestran claramente un alza inicial, entre los 2 a 10 mg/L de AM en equilibrio. La rodilla de la curva es amplia y termina en un plató aparente en torno a los 2 mg/g, que logra a una concentración de 15 mg/g, aproximadamente. La dispersión de los resultados tiene el mismo orden de magnitud del observado en la cinética de CAR400, por lo que se deduce que proceden por los mismos motivos ya discutidos en el apartado 5.2.2, sin embargo, se supuso como causa

principal que el punto de carga cero, el cual es el pH de la solución en el cual la superficie del sustrato tiene una carga aparente neutra, es cercano a los pH de trabajo, dificultando interacciones con el adsorbente. Se propone a futuro, modificar las propiedades superficiales de carbones mediante tratamiento con oxidantes, como por ejemplo soluciones de ácido fosfórico.

La curva obtenida ([Figura 5-13](#)) presenta un comportamiento asimilable al tipo L2 según la clasificación de Giles, al menos dentro del rango de estudio. Este comportamiento indica que a medida que se van llenando los sitios de adsorción, se reduce la probabilidad de ocupación de los sitios disponibles. Además, las curvas tipo L se asocian a sistemas donde el solvente tiene una menor afinidad por el sustrato en comparación con el adsorbente, por lo que se deduce que el carbón tiene características hidrofóbicas. La subclasificación 2 indica que las interacciones adsorbato-adsorbente, no favorecen la generación de superficie fresca, dentro del rango de estudio, por lo que una vez ocupados todos los sitios de adsorción, el sustrato no es capaz de remover más colorante (Giles et al., 1960).

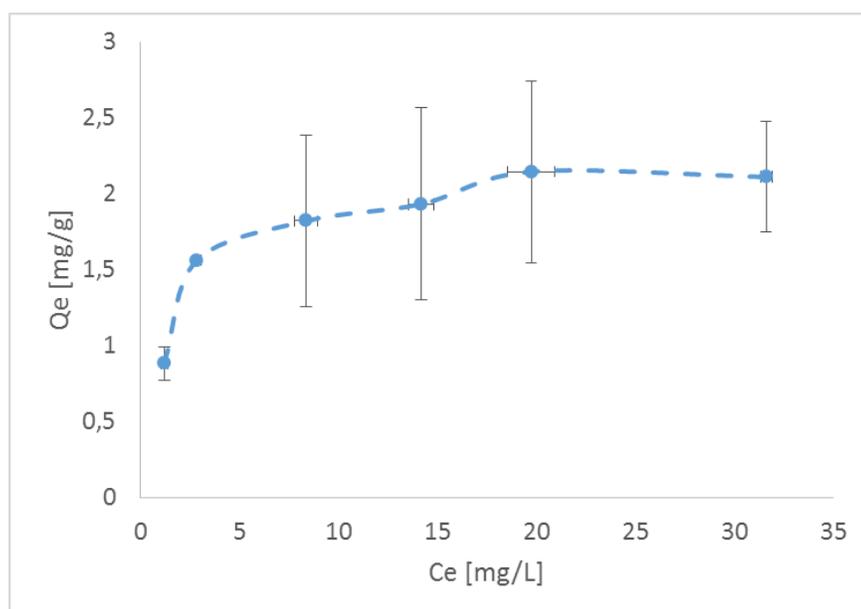


Figura 5-13: Isoterma de adsorción de AM sobre CAR400; barras de error corresponden a 2 desviaciones estándar (N=3).

Al realizar las linealizaciones para el ajuste de Langmuir y de Freundlich se encuentra que, el primero tiene un ajuste mayor (0,99 contra 0,95) y describe que el plató tiene una altura de 2,2 mg/g, mientras que de forma experimental se encontró que este valor es de 2,1 mg/g. Por su parte, el modelo de Freundlich, presenta problemas de ajuste al inicio de los resultados, sobreestimando la respuesta del sistema.

Tabla 5-8: Parámetros y coeficiente de determinación obtenidos de la linealización de isoterma para CAR400.

Langmuir	Freundlich
$R^2 = 0,998$	$R^2 = 0,951$
$Q_m = 2,23 [mg/g]$	$n = 7,4$
$K_L = 0,60 [L/mg]$	$K_F = 1,36 [mg \cdot L^{1/n}/g]$

La reducción de la capacidad de adsorción se asoció a la descomposición térmica de grupos funcionales ácidos (Li et al., 2014; Otake & Jenkins, 1993) y por consiguiente el desarrollo de propiedades hidrofóbicas que dificultan el contacto entre la solución y el adsorbente (Elizalde-González & Hernández-Montoya, 2009; Ghaffar et al., 2015; Rivera-Utrilla et al., 2001), por lo que se sugiere la realización de titulación potenciométrica con n-butilamina o titulación Boehm para futuros trabajos.

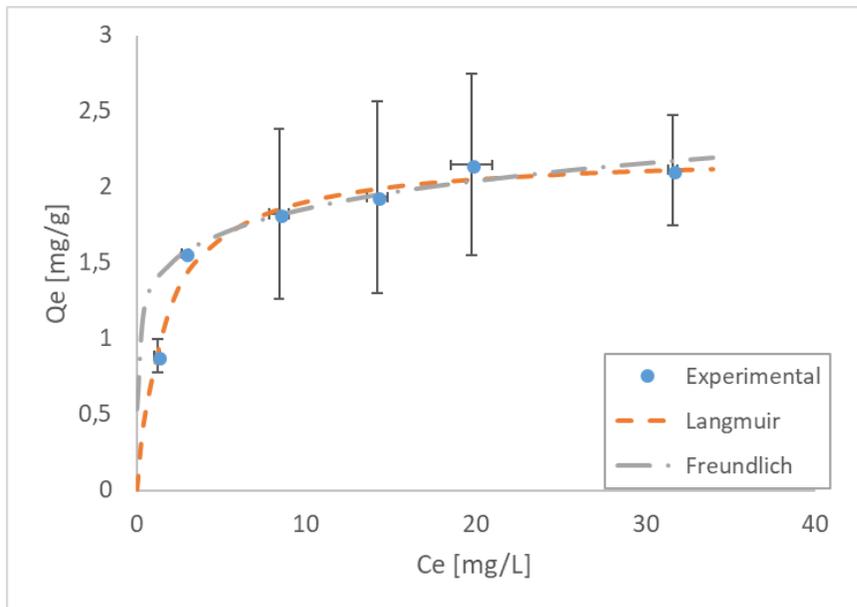


Figura 5-14: Isoterma de adsorción de AM en CAR400, junto a modelos de Langmuir y Freundlich, barras de error corresponden a 2 desviaciones estándar (N=3).

5.3.3. ISOTERMA CON CAR500

Los resultados obtenidos se pueden ver en la [Figura 5-15](#), se observó una tendencia inicial al alza en el equilibrio de adsorción/desorción de AM sobre CAR500, hasta una concentración en equilibrio de 10 mg/L de AM, para luego pasar a una meseta aparente, por efecto de la dispersión de la respuesta del sistema, de unos 1,5 mg/g. Dentro del rango de estudio, esta curva es clasificable como C2, por la falta de información respecto de la pendiente inicial.

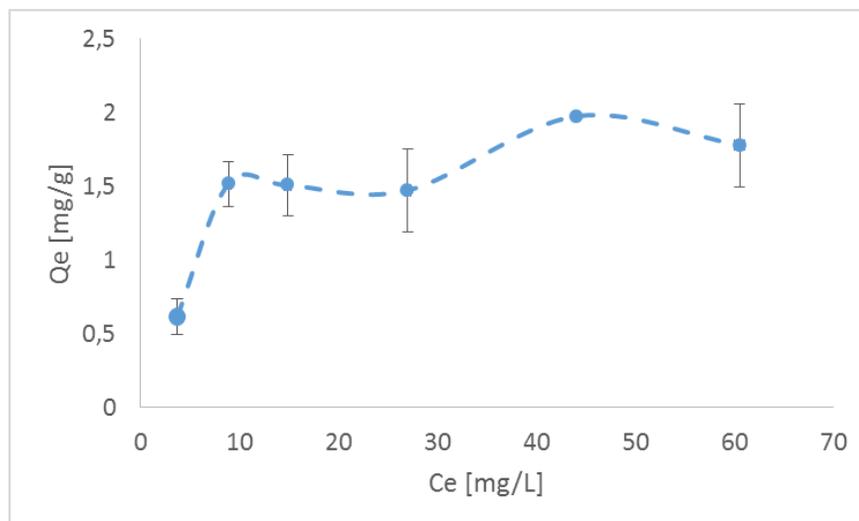


Figura 5-15: Isoterma de adsorción de AM sobre carbón de CAR500; barras de error corresponden a 2 desviaciones estándar (N=3).

Al efectuar las linealizaciones, el modelo de Langmuir nuevamente presentó mejor ajuste que el modelo de Freundlich, lo que se ve al comparar los coeficientes de determinación de ambas y al contrastar los modelos contra los datos experimentales (Figura 5-16). Cabe destacar que el bajo valor del coeficiente de determinación para la linealización de Freundlich, se debe a que la mayor cantidad de los puntos se encuentran próximos a un plató, por lo que la regresión lineal no es capaz de encontrar relación entre las variables (Meier & Zürich, 2014).

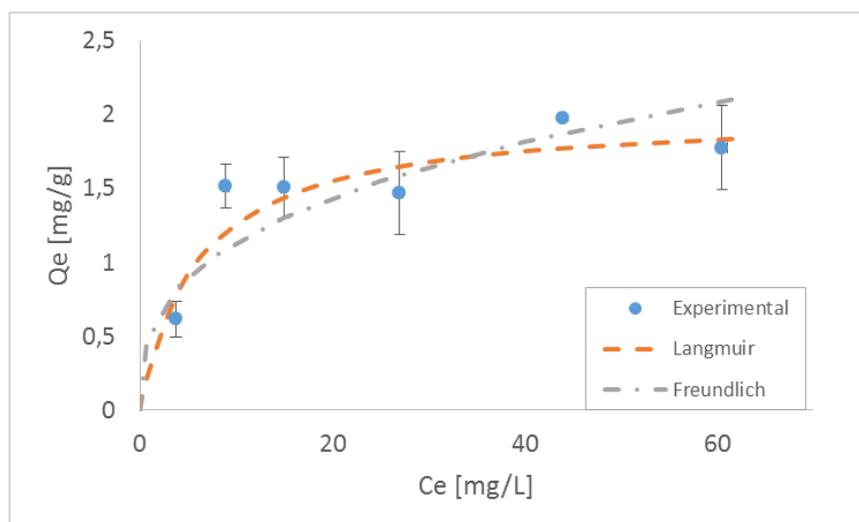


Figura 5-16: Isoterma de adsorción de AM en carbón de 500°, junto a modelos de Langmuir y Freundlich; barras de error corresponden a 2 desviaciones estándar (N=3).

Con la finalidad de comparar resultados, ajuste al modelo de Langmuir entrega un valor para la capacidad máxima en equilibrio de 2,02 mg/g, mientras que experimentalmente este parámetro se encuentra en el intervalo de $1,8 \pm 0,3$, por lo que se puede decir que el modelo representa bien al sistema.

Tabla 5-9: Parámetros y coeficiente de determinación obtenidos de la linealización de isoterma para CAR500.

Langmuir	Freundlich
$R^2 = 0,974$	$R^2 = 0,719$
$Q_m = 2,0 [mg/g]$	$n = 2,9$
$K_L = 0,16 [L/mg]$	$K_F = 0,52 [mg \cdot L^{1/n}/g]$

5.3.4. ANÁLISIS GLOBAL

En la [Figura 5-17](#), se pueden comparar las tres isotermas obtenidas en este estudio. Se destaca la dispersión de la respuesta en curva de adsorción de HS, por sobre los carbones, lo que da cuenta de la heterogeneidad del material, la cual se ve reducida en el material carbonáceo, por la descomposición térmica de los sitios de adsorción. Se considera el efecto del punto de carga cero de los carbones, sobre el impedimento en la adsorción, pues el pH de las soluciones (entre 7,6 a 8,2), se fue próximo a este parámetro (7,2 y 7,4 para CAR400 y CAR500, respectivamente), por lo que la proporción de sitios con carga negativa no fue significativa como para causar una interacción importante con las moléculas de AM.

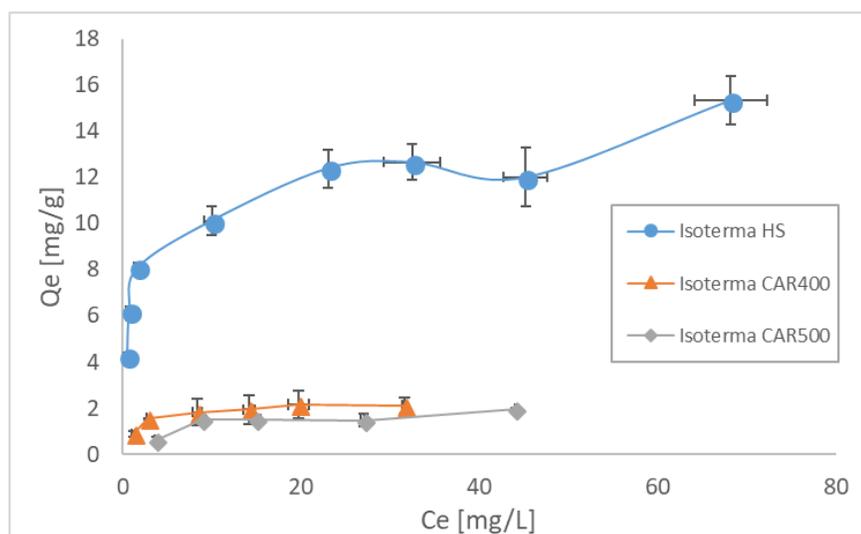


Figura 5-17: Comparación de isotermas

De esta forma, se observó que el HS, presentó un potencial de remoción 7 veces más grande, dentro del rango de estudio, que los carbones generados a partir de él. Por otra parte, es necesario comparar con otros bioadsorbentes crudos para comparar su efectividad. En la [Tabla 5-10](#), se encuentran resumidas las capacidades de adsorción



máxima reportadas en la literatura, para diversas biomásas que se pueden encontrar en Chile. Se destaca que existe una tendencia entre el tamaño de partícula del adsorbente y la capacidad máxima, esta observación tiene sentido al considerar que se trata de materiales no porosos, pues al reducir el tamaño aumenta el área externa en contacto. Por esta misma razón, se observa que, si bien la capacidad de adsorción máxima de azul de metileno de esta investigación es la menor de las reportadas, se podría obtener mejores resultados, al reducir el tamaño de partícula.

Por otra parte, dado los volúmenes de producción, las semillas de papaya, la piel de ajo, la cáscara de avellana y el aserrín de nogal, no son materiales competitivos respecto del hueso de palta. En este sentido, al momento de escalar a una producción de HC como material adsorbente, para tener un menor costo de producción se debiese considerar instalar una industria productiva en la V región de Valparaíso, donde se concentra más del 60% de las plantaciones de palto (ODEPA-CIREN, 2017).

Tabla 5-10: Resumen de publicaciones de adsorción de AM en biomasa sin activar ni carbonizar.

Bioadsorbente	Tamaño de partícula [μm]	Qm [mg/g]	Referencia
Semilla de papaya	125-250	555	(Hameed, 2009a)
Pasto	250-355	457	(Hameed, 2009b)
Piel de ajo	100-300	303	(Hameed & Ahmad, 2009)
Vaina de haba	350-400	192	(Hameed & El-Khaiary, 2008)
Cáscara de avellana	75-180	77	(Ferrero, 2007)
Aserrín de nogal	75-180	59	(Ferrero, 2007)
Alperujo de oliva	2000-4000	42	(Banat, Al-Asheh, Al-Ahmad, & Bni-Khalid, 2007)
Cáscara de arroz	180-250	40	(Vadivelan & Vasanth Kumar, 2005)
Hueso de palta	1000-2000	19	(M. P. Elizalde-González et al., 2007)
Cáscara de naranja	<5000	18	(Annadurai, Juang, & Lee, 2002)
Hueso de palta	710-1180	16	Este trabajo



6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. CONCLUSIONES

El hueso de palta no sólo resulta ser un adsorbente, para contaminantes orgánicos de baja polaridad, económico, abundante y renovable, sino que es una materia prima promisoría para carbones. Las principales conclusiones del presente trabajo son:

- Se determinó que el equilibrio de adsorción/desorción para HC, bajo las condiciones de operación del presente trabajo, se logra en torno a las 19 horas, mientras que para los materiales carbonizados se tuvo que definir a 24 horas.
- La dispersión en la respuesta de carbones se asoció a un efecto de cargas superficiales, como consecuencia del pH de la solución, por lo que se vuelve importante modificar las propiedades texturales de los carbones.
- Los mecanismos de adsorción entre material crudo y carbones seguirían fenómenos distintos, pues el primero se ajusta mejor a una cinética de pseudo-segundo orden ($R^2 > 0,99$), mientras que los otros a una de pseudo-primer orden ($R^2 > 0,97$); aun así, el modelo matemático de Langmuir pudo describir adecuadamente el equilibrio de los tres sistemas ($R^2 > 0,97$).
- La carbonización, si bien genera un aumento del área específica de los adsorbentes, causa la descomposición de grupos ácidos que favorecen la adsorción, resultando los carbones con menor capacidad de adsorción ($Q_m \approx 2$ mg/g) que el hueso seco ($Q_m \approx 16$ mg/g), para azul de metileno.
- La operación satisfactoria del reactor termoquímico permite la apertura de un área de investigación en la Universidad, tanto para la generación de adsorbentes, como para el estudio de reacciones pirolíticas.

6.2. RECOMENDACIONES

Para determinar el tipo de adsorción se vuelve necesario contar con un shaker termostregulado. Se propone la investigación sobre la formación de los agregados de azul de metileno, que se forman por contacto con el hueso de palta, el efecto de la extracción de aceites previo a la carbonización, la modificación de las propiedades superficiales de carbones y el efecto del tiempo de residencia de la materia prima dentro del reactor sobre la calidad del carbón y el envejecimiento de estos sobre su capacidad de adsorción.

Finalmente se vuelve interesante estudiar el efecto del tamaño de partícula y activación tanto de la biomasa, como de carbones, para verificar su respuesta en la adsorción.



7. BIBLIOGRAFÍA

- [Abdolali, A., Ngo, H. H., Guo, W., Lu, S., Chen, S. S., Nguyen, N. C., ... Wu, Y. \(2016\). A breakthrough biosorbent in removing heavy metals: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analyses in a lab-scale study. *Science of the Total Environment*, 542, 603–611. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.095>](#)
- [Abud, H. F., Pereira, M. D. S., Roberto, N., Pereira, D. D. S., Marcos, A., & Bezerra, E. \(2013\). Germination and morphology of fruits, seeds and plants of *Cereus jamacaru* DC 1. *Journal of Seed Science*, 3\(3\), 310–315. <https://doi.org/10.1590/S2317-15372013000300006>](#)
- [Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., Thomaidis, N. S., & Xu, J. \(2017\). Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 274–298. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.045>](#)
- [Ali, I., & Gupta, V. K. \(2007\). Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature Protocols*, 1\(6\), 2661–2667. <https://doi.org/10.1038/nprot.2006.370>](#)
- [Alothman, Z. A. \(2012\). A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*, 5\(12\), 2874–2902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>](#)
- [Anastopoulos, I., & Kyzas, G. Z. \(2014\). Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature. *Journal of Molecular Liquids*, 200\(PB\), 381–389. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.11.006>](#)
- [Annadurai, G., Juang, R. S., & Lee, D. J. \(2002\). Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 92\(3\), 263–274. \[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\\(02\\)00017-1\]\(https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00017-1\)](#)
- [ASTM. \(1999\). D 3838 Standard Test Method for pH of Activated Carbon, 80\(Reapproved\), 5–6.](#)
- [ASTM. \(2003\). E 300 Standard Practice for Sampling Industrial Chemicals.](#)
- [ASTM. \(2005\). D 2653 Standard Terminology Relating to Activated Carbon.](#)
- [ASTM. \(2009\). D 3860 Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique 1.](#)
- [Bakouri, H. El, Morillo, J., Usero, J., Vanderlinden, E., & Vidal, H. \(2010\). Effectiveness of acid-treated agricultural stones used in biopurification systems to avoid pesticide contamination of water resources caused by direct losses: Part I. Equilibrium experiments and kinetics. *Bioresource Technology*, 101\(14\), 5084–5091. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.131>](#)
- [Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Ahmad, R., & Bni-Khalid, F. \(2007\). Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal. *Bioresource Technology*, 98\(16\), 3017–3025. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.10.023>](#)
- [Banco Mundial. \(2011\). Diagnóstico de la gestión de los recursos hídricos. Chile. *Departamento Del Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible*, 92. Retrieved from \[http://www.dga.cl/eventos/Diagnostico_gestion_de_recursos_hidricos_en_Chile_Banco_Mundial.pdf\]\(http://www.dga.cl/eventos/Diagnostico_gestion_de_recursos_hidricos_en_Chile_Banco_Mundial.pdf\)](#)



- Bansal, R. C., Donnet, J. B., & Stoeckli, F. (1988). Activated Carbon, 1914(1), 536. Retrieved from <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=UaOXSk2vFVQC&oi=fnd&pg=PP1&dq=disadvantage+adsorption+on+activated+charcoal+&ots=Qv1fbSHARp&sig=6ehXUieSPB8H6IRJN3JtoZBTHBI#v=onepage&q=disadvantage+adsorption+on+activated+charcoal&f=false>
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2015). ADSORBENTS Fundamentals and Applications. Molecular Biology (Vol. 8). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098353-0.00003-8>
- Basu, P. (2013a). Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction. Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Basu, P. (2013b). Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory. Journal of Chemical Information and Modeling (Vol. 53). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Bazzo, A., Adebayo, M. A., Dias, S. L. P., Lima, E. C., Vagheti, J. C. P., de Oliveira, E. R., ... Pavan, F. A. (2016). Avocado seed powder: characterization and its application for crystal violet dye removal from aqueous solutions. Desalination and Water Treatment, 57(34), 15873–15888. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1074621>
- Bestani, B., Benderdouche, N., Benstaali, B., Belhakem, M., & Addou, A. (2008). Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. Bioresource Technology, 99(17), 8441–8444. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.053>
- Bhaumik, M., Choi, H. J., Seopela, M. P., McCrindle, R. I., & Maity, A. (2014). Highly effective removal of toxic Cr(VI) from wastewater using sulfuric acid-modified avocado seed. Industrial and Engineering Chemistry Research, 53(3), 1214–1224. <https://doi.org/10.1021/ie402627d>
- Bolmgren, K., & Eriksson, O. (2010). Seed mass and the evolution of fleshy fruits in angiosperms. Oikos, 119(4), 707–718. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0706.2009.17944.x>
- Buchanan, J. R. (2015). Wastewater Basics 101 Wastewater Basics 101. Tennessee. Retrieved from https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-mou_wastewater_basics_101.pdf
- Canga-rodríguez, J., Billenkamp, E., & Oles, V. (2011). Modern Wastewater Treatment Solutions in a State-of-the- Art Pharmaceutical Production Environment, 1–2.
- Cecen, F. (2011). Water and Wastewater Treatment : Historical Perspective of Activated Carbon Adsorption and its Integration with Biological Processes. Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment, (July), 1–11. <https://doi.org/10.1002/9783527639441.ch1>
- CEIFIC. (1986). Test method for Activated Carbon.
- CERET. (2014). Consumo Per Cápita de Paltas Crece 28% Este Año a Pesar de Alza en Precios. Retrieved March 1, 2018, from <http://www.ceret.cl/noticias/consumo-per-capita-de-paltas-crece-28-este-ano-a-pesar-de-alza-en-precios/>
- Chel-Guerrero, L., Barbosa-Martín, E., Martínez-Antonio, A., González-Mondragón, E., & Betancur-Ancona, D. (2016). Some physicochemical and rheological properties of starch isolated from avocado seeds. International Journal of Biological Macromolecules, 86, 302–308. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.01.052>



- [Cheremisinoff, N. P. \(2002\). *Handbook of water and wastewater treatment technologies. Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies.* https://doi.org/10.1016/B978-075067498-0/50000-0](https://doi.org/10.1016/B978-075067498-0/50000-0)
- [Crini, G. \(2006\). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 97\(9\), 1061–1085. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001)
- [Crittenden, J. \(2015\). Review of Adsorption Technology for the Removal of Emerging Contaminants Activated Carbon Adsorption.](#)
- [Dabas, D., Shegog, R., Ziegler, G., & Lambert, J. \(2013\). Avocado \(Persea americana\) Seed as a Source of Bioactive Phytochemicals. *Current Pharmaceutical Design*, 19\(34\), 6133–6140. https://doi.org/10.2174/1381612811319340007](https://doi.org/10.2174/1381612811319340007)
- [Dhote, J. \(2012\). Review on Wastewater Treatment Technologies. *International Journal of Applied Environmental Sciences*, 1\(5\), 1–10.](#)
- [Dhote, J., Ingole, S., & Chavhan, A. \(2012\). Review on Waste Water Treatment Technologies, \(July\).](#)
- [Díaz-Muñoz, L. L., Bonilla-Petriciolet, A., Reynel-Ávila, H. E., & Mendoza-Castillo, D. I. \(2016\). 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](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.022)
- [Djilani, C., Zaghdoudi, R., Modarressi, A., Rogalski, M., Djazi, F., & Lallam, A. \(2012\). Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal*, 189–190, 203–212. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.059](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.059)
- [Do, D. D. \(1998\). *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Chemical Engineering \(Vol. 2\).* https://doi.org/10.1142/9781860943829](https://doi.org/10.1142/9781860943829)
- [Duarte, P. F., Chaves, M. A., Borges, C. D., & Mendonça, C. R. B. \(2017\). Avocado: Characteristics, health benefits, and uses. *International News on Fats, Oils and Related Materials*, 28\(3\), 28–32. https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20141516](https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20141516)
- [Durak, H., & Aysu, T. \(2015\). Effect of pyrolysis temperature and catalyst on production of bio-oil and bio-char from avocado seeds. *Research on Chemical Intermediates*, 41\(11\), 8067–8097. https://doi.org/10.1007/s11164-014-1878-0](https://doi.org/10.1007/s11164-014-1878-0)
- [Durán-Valle, C. J. \(2012\). Techniques employed in the physicochemical characterization of activated carbons. In D. V. H. Montoya \(Ed.\), *Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon - Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment*. InTech. Retrieved from http://www.intechopen.com/books/lignocellulosic-precursors-used-in-the-synthesis-of-activated-carbon-characterization-techniques-and-applications-in-the-wastewater-treatment/no-title-specified-2%0AInTech](http://www.intechopen.com/books/lignocellulosic-precursors-used-in-the-synthesis-of-activated-carbon-characterization-techniques-and-applications-in-the-wastewater-treatment/no-title-specified-2%0AInTech)
- [Ekebafé, L. O., Imanah, J. E., & Okieimen, F. E. \(2017\). Effect of carbonization on the processing characteristics of rubber seed shell. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S174–S178. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.018](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.018)
- [Elizalde-González, M. P., García-Díaz, E., González-Perea, M., & Mattusch, J. \(2017\). Removal of gadolinium-based contrast agents: adsorption on activated carbon.](#)



[Environmental Science and Pollution Research, 24\(9\), 8164–8175.](https://doi.org/10.1007/s11356-017-8491-x)
<https://doi.org/10.1007/s11356-017-8491-x>

[Elizalde-González, M. P., & Hernández-Montoya, V. \(2009\). Guava seed as an adsorbent and as a precursor of carbon for the adsorption of acid dyes. *Bioresource Technology*, 100\(7\), 2111–2117. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.10.056](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.10.056)

[Elizalde-González, M. P., & Hernández-Montoya, V. \(2009\). Use of wide-pore carbons to examine intermolecular interactions during the adsorption of anthraquinone dyes from aqueous solution. *Adsorption Science and Technology*, 27\(5\), 447–459. https://doi.org/10.1260/0263-6174.27.5.447](https://doi.org/10.1260/0263-6174.27.5.447)

[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](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.06.008)

[EPA. \(2016\). Industrial Wastewater. Retrieved September 1, 2017, from https://www.epa.gov/npdes/industrial-wastewater](https://www.epa.gov/npdes/industrial-wastewater)

[ESCWA - United Nations. \(2003\). Waste-Water Treatment Technologies : a General Review. *Economic and Social Commission for Western Asia*, 1320.](#)

[FAO. \(2018\). FAO stats - Crops. Retrieved from http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC](http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC)

[Faria, P. C. C., Órfão, J. J. M., & Pereira, M. F. R. \(2004\). Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Research*, 38\(8\), 2043–2052. https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.01.034](https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.01.034)

[Ferrero, F. \(2007\). Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *Journal of Hazardous Materials*, 142\(1–2\), 144–152. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.072](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.072)

[Figueroa, J. G., Borrás-Linares, I., Lozano-Sánchez, J., & Segura-Carretero, A. \(2018\). Comprehensive characterization of phenolic and other polar compounds in the seed and seed coat of avocado by HPLC-DAD-ESI-QTOF-MS. *Food Research International*, 105\(November 2017\), 752–763. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.11.082](https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.11.082)

[Forgacs, E., Cserhádi, T., & Oros, G. \(2004\). Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environment International*, 30\(7\), 953–971. https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001](https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001)

[Galetti, M., Pizo, M. A., & Morellato, L. P. C. \(2011\). Diversity of functional traits of fleshy fruits in a species-rich Atlantic rain forest. *Biota Neotropica*, 11\(1\), 181–193. https://doi.org/10.1590/S1676-06032011000100019](https://doi.org/10.1590/S1676-06032011000100019)

[Ghaffar, A., Ghosh, S., Li, F., Dong, X., Zhang, D., Wu, M., ... Pan, B. \(2015\). Effect of biochar aging on surface characteristics and adsorption behavior of dialkyl phthalates. *Environmental Pollution*, 206, 502–509. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.08.001](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.08.001)

[Ghouma, I., Jeguirim, M., Dorge, S., Limousy, L., Matei Ghimbeu, C., & Ouederni, A. \(2015\). Activated carbon prepared by physical activation of olive stones for the removal of NO₂ at ambient temperature. *Comptes Rendus Chimie*, 18\(1\), 63–74. https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.05.006](https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.05.006)



- Ghunmi, L. A., Zeeman, G., Fayyad, M., & Van Lier, J. B. (2011). Grey water treatment systems: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 41(7), 657–698. <https://doi.org/10.1080/10643380903048443>
- Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). 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. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 846, 3973–3993. <https://doi.org/10.1039/jr9600003973>
- González-García, P. (2017). Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (xxxx), 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>
- Guerrero-Coronilla, I., Morales-Barrera, L., & Cristiani-Urbina, E. (2015). Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of amaranth dye biosorption from aqueous solution onto water hyacinth leaves. *Journal of Environmental Management*, 152, 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.026>
- Gupta, V. K., Ali, I., Saleh, T. A., Nayak, A., & Agarwal, S. (2012). Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview. *RSC Advances*, 2(16), 6380. <https://doi.org/10.1039/c2ra20340e>
- Gurevich Messina, L. I., Bonelli, P. R., & Cukierman, A. L. (2015). Copyrolysis of peanut shells and cassava starch mixtures: Effect of the components proportion. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 508–517. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.03.017>
- Hameed, B. H. (2009a). Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2–3), 939–944. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.120>
- Hameed, B. H. (2009b). Grass waste: A novel sorbent for the removal of basic dye from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.019>
- Hameed, B. H., & Ahmad, A. A. (2009). Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2–3), 870–875. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.084>
- Hameed, B. H., & El-Khaiary, M. I. (2008). Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: Broad bean peels. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1–3), 639–648. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.081>
- Hernández, C. (2018). *Nuevos desafíos de la industria del palto en Chile. Manejos y Mercados*.
- Hesas, R. H., Arami-Niya, A., Wan Daud, W. M. A., & Sahu, J. N. (2013). Preparation and characterization of activated carbon from apple waste by microwave-assisted phosphoric acid activation: Application in methylene blue adsorption. *BioResources*, 8(2), 2950–2966. <https://doi.org/10.15376/biores.8.2.2950-2966>
- IUPAC. (1990). Glossary of Atmospheric chemistry terms. *Pure and Applied Chemistry*, 62(11), 2167–2219. <https://doi.org/https://doi.org/10.1351/pac199062112167>
- IUPAC. (1995). Recommended terminology for the description of carbon as a solid. *Pure*



[and Applied Chemistry, 67\(3\), 473–506.](#)
<https://doi.org/https://doi.org/10.1351/pac199567030473>

[Jian, X., Zhuang, X., Li, B., Xu, X., Wei, Z., Song, Y., & Jiang, E. \(2018\). Comparison of characterization and adsorption of biochars produced from hydrothermal carbonization and pyrolysis. *Environmental Technology and Innovation*, 10, 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.01.004>](#)

[Jimenez-Cordero, D., Heras, F., Alonso-Morales, N., Gilarranz, M. A., & Rodriguez, J. J. \(2013\). Development of porosity upon physical activation of grape seeds char by gas phase oxygen chemisorption-desorption cycles. *Chemical Engineering Journal*, 231, 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.005>](#)

[Juwarkar, A. a, & Yadav, S. K. \(2010\). *Bioremediation Technology*. <https://doi.org/10.1007/978-90-481-3678-0>](#)

[Klobes, P., Meyer, K., & Monro, R. G. \(2006\). Porosity and specific surface area measurements for solid materials. *Materials Science*. <https://doi.org/682901795>](#)

[Kwiatkowski, J. F. \(2011\). *Activated Carbon: Classifications, Properties and Applications*. \(J. F. Kwiatkowski, Ed.\) \(Nova Scien\).](#)

[Kyzas, G. Z., & Kostoglou, M. \(2014\). Green adsorbents for wastewaters: A critical review. *Materials*, 7\(1\), 333–364. <https://doi.org/10.3390/ma7010333>](#)

[Li, L., Yao, X., Li, H., Liu, Z., Ma, W., & Liang, X. \(2014\). Thermal stability of oxygen-containing functional groups on activated carbon surfaces in a thermal oxidative environment. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 47\(1\), 21–27. <https://doi.org/10.1252/jcej.13we193>](#)

[Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barth??s, V., & Krimissa, M. \(2007\). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22\(2\), 249–275. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>](#)

[Lin, H., Gao, W., Meng, F., Liao, B.-Q., Leung, K.-T., Zhao, L., ... Hong, H. \(2012\). Membrane Bioreactors for Industrial Wastewater Treatment: A Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42\(7\), 677–740. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.526494>](#)

[Liu, Y., & Liu, Y. J. \(2008\). Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*, 61\(3\), 229–242. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.10.002>](#)

[Macedo, J. de S., da Costa Júnior, N. B., Almeida, L. E., Vieira, E. F. da S., Cestari, A. R., Gimenez, I. de F., ... Barreto, L. S. \(2006\). Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298\(2\), 515–522. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.01.021>](#)

[Maitera, O. N., Osemeahon, S. A., & Barnabas, H. L. \(2014\). Proximate and Elemental Analysis of Avocado Fruit Obtained From Taraba State , Nigeria. *Ind. J. Sci. Res. and Tech*, 2\(2\), 67–73.](#)

[Marahel, F., Khan, M. A., Marahel, E., Bayesti, I., & Hosseini, S. \(2015\). Kinetics, thermodynamics, and isotherm studies for the adsorption of BR2 dye onto avocado](#)



[integument. *Desalination and Water Treatment*, 53\(3\), 826–835. https://doi.org/10.1080/19443994.2013.846240](https://doi.org/10.1080/19443994.2013.846240)

[Mc Graw Hill Education. \(2001\). Bioaccumulation. Retrieved August 16, 2017, from http://www.mhhe.com/biosci/esp/2001_gbio/folder_structure/ec/m3/s4/](http://www.mhhe.com/biosci/esp/2001_gbio/folder_structure/ec/m3/s4/)

[Meier, L., & Zürich, E. \(2014\). Statistical and Numerical Methods for Chemical Engineers. \(November\).](#)

[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. https://doi.org/10.17159/0379-4350/2015/v68a7](https://doi.org/10.17159/0379-4350/2015/v68a7)

[Mekonnen, M. M., & Hoekstra, A. Y. \(2016\). Four billion people facing severe water scarcity. *Science Advances*, 2\(2\), e1500323–e1500323. https://doi.org/10.1126/sciadv.1500323](https://doi.org/10.1126/sciadv.1500323)

[Mia, S., Dijkstra, F. A., & Singh, B. \(2017\). Long-Term Aging of Biochar: A Molecular Understanding With Agricultural and Environmental Implications. *Advances in Agronomy* \(1st ed., Vol. 141\). Elsevier Inc. https://doi.org/10.1016/bs.agron.2016.10.001](https://doi.org/10.1016/bs.agron.2016.10.001)

[Montes-Antenas, G., & Valenzuela, F. \(2017\). Wastewater treatment through low cost adsorption technologies. *IntechOpen*. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.68547](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.68547)

[Montes-Grajales, D., Fennix-Agudelo, M., & Miranda-Castro, W. \(2017\). Occurrence of personal care products as emerging chemicals of concern in water resources: A review. *Science of the Total Environment*, 595, 601–614. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.286](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.286)

[MOP. \(2012\). Estrategia Nacional de Recursos Hídricos 2012 - 2025, 40. Retrieved from http://www.mop.cl/Documents/ENRH_2013_OK.pdf](http://www.mop.cl/Documents/ENRH_2013_OK.pdf)

[Ngo, H. H., Vigneswaran, S., Hu, J. Y., Thirunavukkarasu, O., & Viraraghavan, T. \(2002\). A comparison of conventional and non-conventional treatment technologies on arsenic removal from water, 119–125. Retrieved from http://www.iwaponline.com/ws/00205/ws002050119.htm](http://www.iwaponline.com/ws/00205/ws002050119.htm)

[Nowicki, P., Kazmierczak, J., & Pietrzak, R. \(2014\). Comparison of physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared by physical and chemical activation of cherry stones. *Powder Technology*, 269, 312–319. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.09.023](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.09.023)

[Nunes, C. A., & Guerreiro, M. C. \(2011\). Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers. *Quimica Nova*, 34\(3\), 472–476. https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000300020](https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000300020)

[ODEPA-CIREN. \(2017\). Catastro Frutícola, Principales Resultados, Región de Valparaíso, 50.](#)

[Oliveira, F. R., Patel, A. K., Jaisi, D. P., Adhikari, S., Lu, H., & Khanal, S. K. \(2017\). Environmental application of biochar: Current status and perspectives. *Bioresource Technology*, 246\(August\), 110–122. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.122](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.122)

[Otake, Y., & Jenkins, R. G. \(1993\). Characterization of oxygen-containing surface](#)



complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment. *Carbon*, 31(1), 109–121. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(93\)90163-5](https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90163-5)

- Padrón, R., Rodríguez, C., Gómez, A., García, A., & González, C. L. (2013). El Carbón Activado, un material adsorbente, 2013(c), 16.
- Palma, C., Lloret, L., Puen, A., Tobar, M., & Contreras, E. (2016). Production of carbonaceous material from avocado peel for its application as alternative adsorbent for dyes removal. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24(4), 521–528. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.11.029>
- Perea-Moreno, A. J., Aguilera-Ureña, M. J., & Manzano-Aguilario, F. (2016). Fuel properties of avocado stone. *Fuel*, 186, 358–364. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.101>
- Piergiovanni, P. R. (2014). Adsorption Kinetics and Isotherms: A Safe, Simple, and Inexpensive Experiment for Three Levels of Students. *Journal of Chemical Education*, 91(4), 560–565. <https://doi.org/10.1021/ed400267j>
- Plappally, A. K., & Lienhard V, J. H. (2013). Costs for water supply, treatment, end-use and reclamation. *Desalination and Water Treatment*, 51(1–3), 200–232. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.708996>
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1–3), 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>
- Rajasulochana, P., & Preethy, V. (2016). Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – A comprehensive review. *Resource-Efficient Technologies*, 2(4), 175–184. <https://doi.org/10.1016/j.refit.2016.09.004>
- Raseman, W. J., Kasprzyk, J. R., Rosario-Ortiz, F. L., Stewart, J. R., & Livneh, B. (2017). Emerging investigators series: a critical review of decision support systems for water treatment: making the case for incorporating climate change and climate extremes. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 3(1), 18–36. <https://doi.org/10.1039/C6EW00121A>
- Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M. A., & Moreno-Castilla, C. (2001). Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76(12), 1209–1215. <https://doi.org/10.1002/jctb.506>
- 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>
- Samer, M. (2012). Biological and chemical wastewater treatment processes. *Salmonella: A Dangerous Foodborne Pathogen*, 450. Retrieved from <http://www.intechopen.com/books/salmonella-a-dangerous-foodborne-pathogen/attachment-and-biofilm-formation-by-salmonella-in-food-processing-environments%0AInTech>
- Sánchez, F., Arous, K., Domínguez, M. P., & San Miguel, G. (2017). Thermochemical Transformation of Residual Avocado Seeds: Torrefaction and Carbonization. *Waste*



[and Biomass Valorization, 8\(7\), 2495–2510. https://doi.org/10.1007/s12649-016-9699-6](https://doi.org/10.1007/s12649-016-9699-6)

- [Sharma, P., Kaur, H., Sharma, M., & Sahore, V. \(2011\). A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. *Environmental Monitoring and Assessment, 183*\(1–4\), 151–195. https://doi.org/10.1007/s10661-011-1914-0](https://doi.org/10.1007/s10661-011-1914-0)
- [Srinivasan, A., & Viraraghavan, T. \(2010\). Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *Journal of Environmental Management, 91*\(10\), 1915–1929. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.05.003](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.05.003)
- [Tang, X., Jiang, Z., Li, Z., Gao, Z., Bai, Y., Zhao, S., & Feng, J. \(2015\). The effect of the variation in material composition on the heterogeneous pore structure of high-maturity shale of the Silurian Longmaxi formation in the southeastern Sichuan Basin, China. *Journal of Natural Gas Science and Engineering, 23*, 464–473. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.02.031](https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.02.031)
- [Tay, T., Ucar, S., & Karagöz, S. \(2009\). Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass. *Journal of Hazardous Materials, 165*\(1–3\), 481–485. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.011](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.011)
- [Thomas, J. M., & Thomas, W. \(1967\). *Introduction to Principles of Heterogeneous Catalysis.*](#)
- [THOMSON REUTERS. \(2018\). ECOMEX. Retrieved from http://servicios3.legalpublishing.cl/ECOMEX/default.asp?pagina_inicio=0&VericoPantalla=768](http://servicios3.legalpublishing.cl/ECOMEX/default.asp?pagina_inicio=0&VericoPantalla=768)
- [Treviño-Cordero, H., Juárez-Aguilar, L. G., Mendoza-Castillo, D. I., Hernández-Montoya, V., Bonilla-Petriciolet, A., & Montes-Morán, M. A. \(2013\). Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water. *Industrial Crops and Products, 42*\(1\), 315–323. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.05.029](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.05.029)
- [UNFCCC. \(2005\). Glossary. Retrieved September 13, 2017, from http://unfccc.int/resource/cd_roms/na1/ghg_inventories/english/8_glossary/Glossary.htm#S](http://unfccc.int/resource/cd_roms/na1/ghg_inventories/english/8_glossary/Glossary.htm#S)
- [Vadivelan, V., & Vasanth Kumar, K. \(2005\). Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science, 286*\(1\), 90–100. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.007](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.007)
- [Van Rijswijk, C. \(2017\). Holy Guacamole: Increased EU Avocado Consumption Is No Picnic for Suppliers. Retrieved March 1, 2018, from https://research.rabobank.com/far/en/sectors/regional-food-agri/Increased-EU-Avocado-Consumption.html](https://research.rabobank.com/far/en/sectors/regional-food-agri/Increased-EU-Avocado-Consumption.html)
- [Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M., & Upatham, E. S. \(2003\). Kinetics of basic dye \(methylene blue\) biosorption by giant duckweed \(*Spirodela polyrrhiza*\). *Environmental Pollution, 125*\(3\), 385–392. https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(03\)00107-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(03)00107-6)
- [WHO. \(2016\). Water. Retrieved June 25, 2017, from http://www.who.int/topics/water/en/](http://www.who.int/topics/water/en/)
- [Worch, E. \(2012\). *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes,*](#)



and Modeling. <https://doi.org/10.1515/9783110240238>

WWAP. (2017). *WWAP (United Nations World Water Assessment Programme). The United Nations World Water Development Report 2017. Wastewater: The Untapped Resource.* (UNESCO). Paris. Retrieved from <http://unesdoc.unesco.org/images/0024/002471/247153e.pdf>

Yahya, M. A., Al-Qodah, Z., & Ngah, C. W. Z. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 218–235. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>

Yu, X., Li, Q., Du, S., Zhang, R., & Xu, C. (2013). A novel process for the aqueous extraction of oil from *Camellia oleifera* seed and its antioxidant activity. *Grasas y Aceites*, 64(4), 407–414. <https://doi.org/10.3989/gya.106412>

Zhang, X., Wang, L., Sommerfeld, M., & Hu, Q. (2016). Harvesting microalgal biomass using magnesium coagulation-dissolved air flotation. *Biomass and Bioenergy*, 93, 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.06.024>

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>

Anexo: Gráficos complementarios

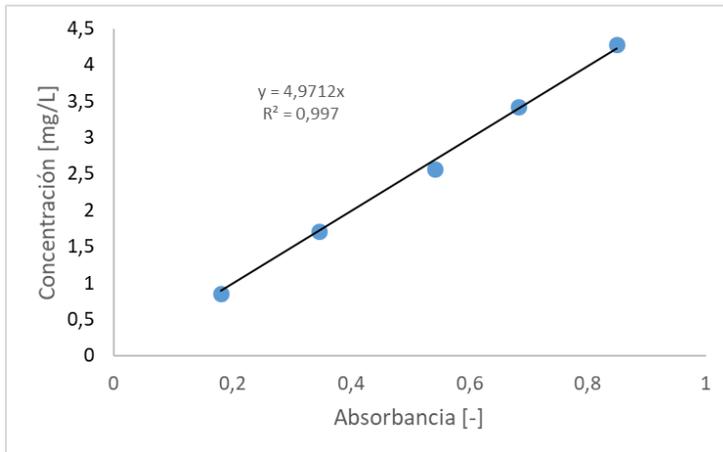
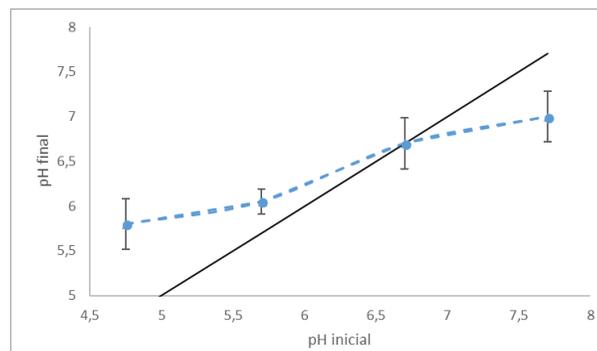
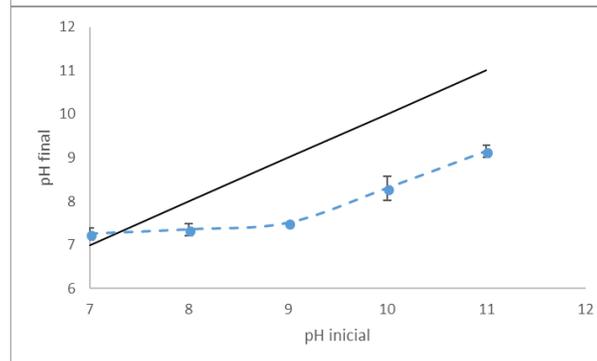


Figura I-1: Segunda curva de calibración.

(a)



(b)



(c)

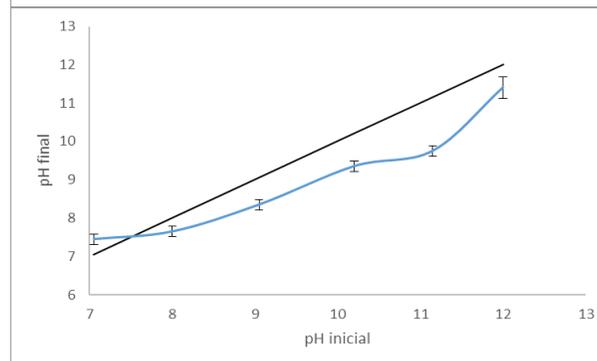


Figura I-2: Punto de carga cero para (a) HS, (b) CAR400 y (c) CAR500

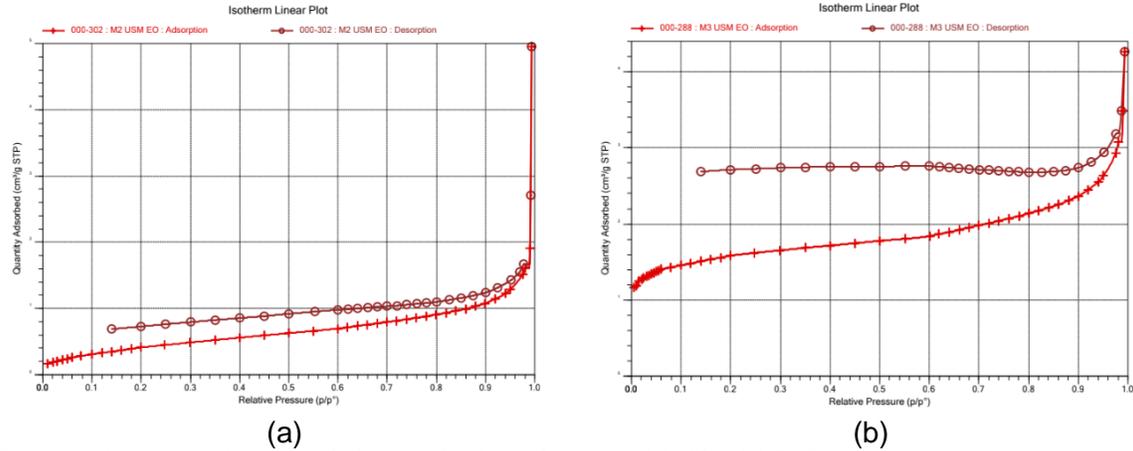


Figura I-3: Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de (a) HC y (b) CAR500.

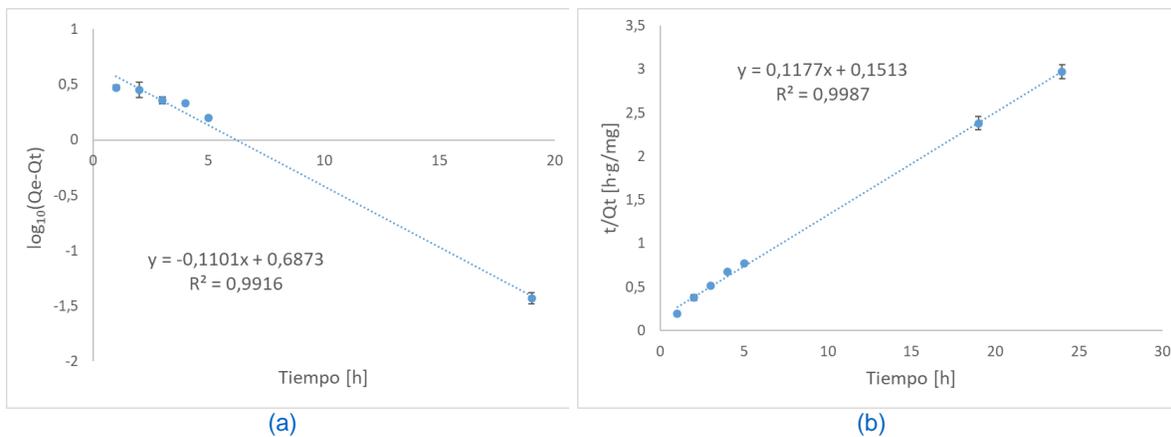


Figura I-4: Regresiones lineales con ecuaciones y coeficiente de determinación a cinética de adsorción de AM sobre HC. (a) Pseudo-primer orden y (b) Pseudo-segundo orden.

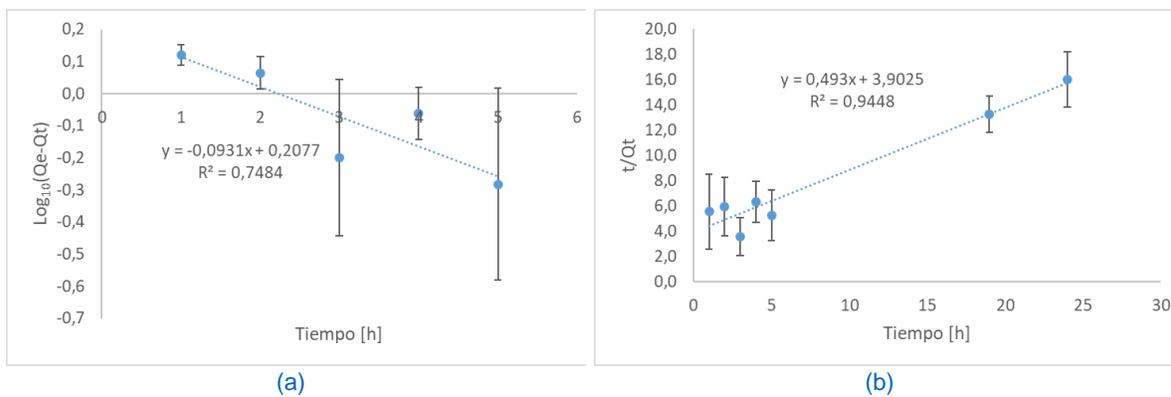


Figura I-5: Regresiones lineales con ecuaciones y coeficiente de determinación a cinética de adsorción de AM en CAR500. (a) Pseudo-primer orden y (b) Pseudo-segundo orden.

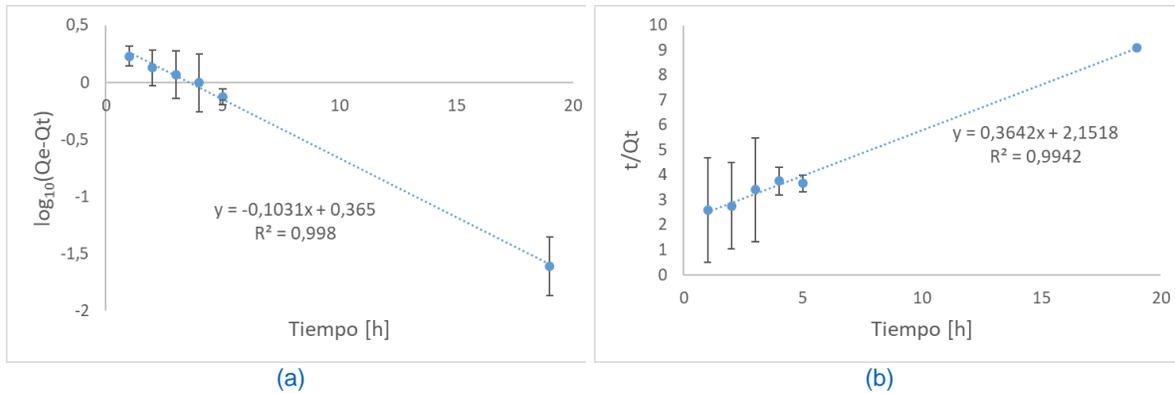


Figura I-6: Regresiones lineales con ecuaciones y coeficiente de determinación a cinética de adsorción de AM en CAR400. (a) Pseudo-primero orden y (b) Pseudo-segundo orden.

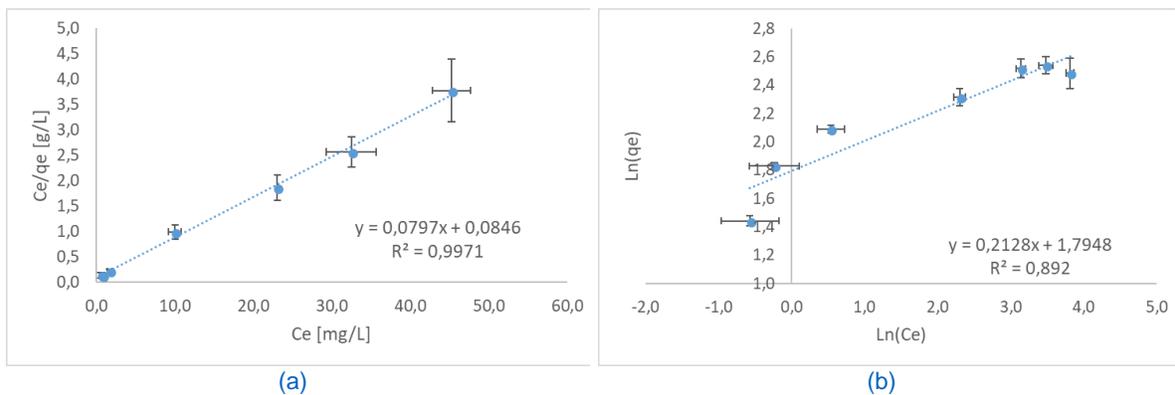


Figura I-7: Regresiones lineales de (a) Langmuir y (b) Freundlich con ecuaciones y coeficiente de determinación a Isoterma de HS.

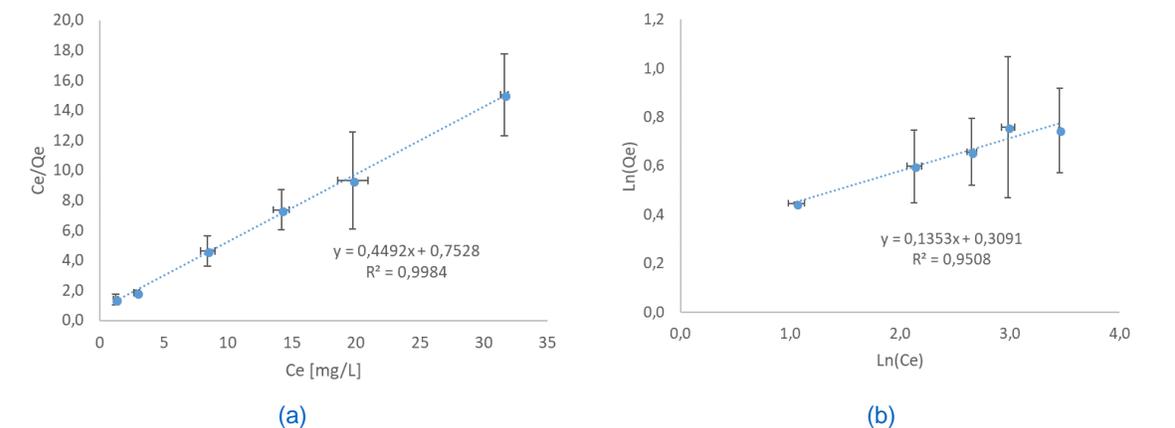


Figura I-8: Regresiones lineales de (a) Langmuir y (b) Freundlich con ecuaciones y coeficiente de determinación a Isoterma de CAR400.

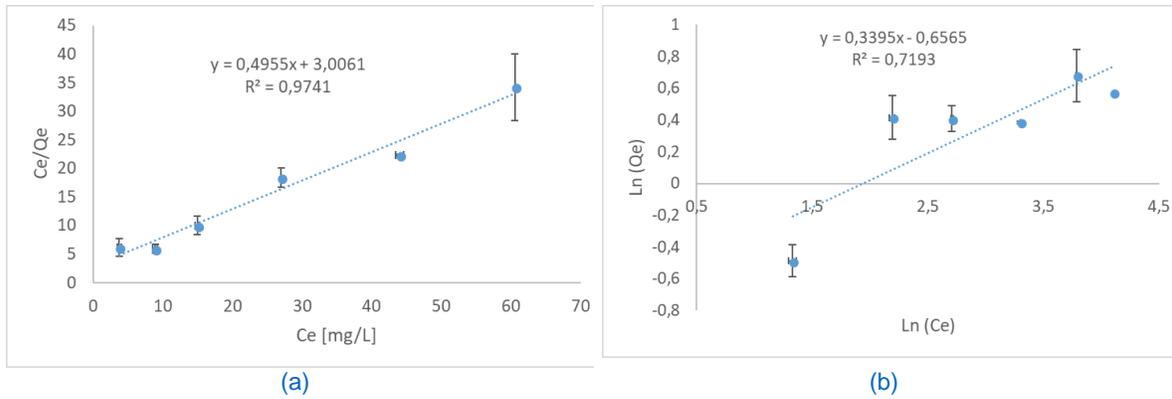


Figura I-9: Regresiones lineales de (a) Langmuir y (b) Freundlich con ecuaciones y coeficiente de determinación a Isotherma de CAR500.