**NOMBRE DEL SUB-EVENTO**

COMISIÓN III: IV SIMPOSIO INTERNACIONAL “SEGURIDAD TECNOLÓGICA Y AMBIENTAL”

Gestión ambiental.

**Título**

**APLICACIÓN DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES PARA LA REMOCION DEL COLORANTE A**Z**UL DE METILENO.**

***Title***

***APPLICATION OF AGROINDUSTRIAL WASTE FOR THE REMOVAL OF BLUE METHYLENE COLORING.***

1. M Sc Maria Hertha Broche Galindo.Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas. Cuba. *mariah@uclv.edu.cu**.*
2. Dr. Iván Leandro Rodríguez Rico. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas. Cuba. *ivanl@uclv.edu.cu**.*
3. Ing. Yadiel Rafael Alea Martínez. Oficina territorial de normalización. Villa Clara. Cuba

**Resumen:** La contaminación por el vertimiento inadecuado de colorantes es un problema ambiental serio. Este contexto se presenta en industrias como la textil, la alimenticia, la farmacéutica y la de curtiembres. La biosorción es una tecnología promisoria por su bajo costo y su impacto ambiental favorable, por el empleo de diversos materiales sólidos naturales, entre ellos los residuos agrícolas. Este trabajo se realiza para evaluar a escala de laboratorio el bagazo de caña de azúcar (BCA), los residuos agrícolas de la cosecha de sorgo (RAS) y mezclas de ambos biosorbentes para la remoción de azul de metileno (AM) a partir de soluciones acuosas. Los estudios se realizan en discontinuo, mediante la determinación de la influencia del tamaño de partícula y del tiempo de contacto en condiciones de pH 5, temperatura 30 °C y agitación de 80 rpm; las mismas condiciones se mantienen para conocer la cinética y posteriormente representa a modelos de seudo primer orden, seudo segundo orden, Elovich y Weber Morris. Los resultados obtenidos para el análisis de la influencia del tamaño de partícula indican que a medida que se incrementa, disminuyen los % de remoción. Las remociones para los cuatro materiales son superiores al 90%, el menor tiempo de equilibrio lo tiene el bagazo con 12 minutos. El mejor ajuste de logra para el modelo de seudo segundo orden.

***Abstract:*** *Pollution from inadequate dye dumping is a serious environmental problem. This context is presented in industries such as textiles, food, pharmaceutical and tanneries. Biosorption is a promising technology due to its low cost and favorable environmental impact, due to the use of various natural solid materials, including agricultural waste. This work is carried out to evaluate on a laboratory scale sugarcane bagasse (BCA), agricultural residues of the sorghum crop (RAS) and mixtures of both biosorbents for the removal of methylene blue (MB) from aqueous solutions. The studies are carried out in batch, by determining the influence of the particle size and the contact time under conditions of pH 5, temperature 30 ° C and agitation of 80 rpm; the same conditions are maintained to know the kinetics and later represents models of pseudo first order, pseudo second order, Elovich and Weber Morris. The results obtained for the analysis of the influence of the particle size indicate that as it increases, the percentage of removal decreases. The removals for the four materials are greater than 90%, the shortest balance time is the bagasse with 12 minutes. The best fit is achieved for the pseudo second order model.*

**Palabras Clave:** Biosorción; Colorantes; Remoción; Tamaño de partícula; Cinética.

***Keywords:*** Biosorption; Dyes; Removal; Particle size; Kinetics.

**1. Introducción**

El vertido de contaminantes en aguas superficiales y subterráneas ha incrementado la contaminación del agua. Estos, pueden ser tóxicos y por tanto hacer que las aguas naturales ya no sean aptas como fuentes de agua potable, además de las afectaciones que provoca para la vida acuática.

La producción textil, alimenticia, farmacéutica, de curtiembres son algunos de los procesos químicos que vierten efluentes líquidos con una gran cantidad de agentes contaminantes, entre los cuales se encuentran compuestos orgánicos como los colorantes. Su eliminación, es uno de los mayores desafíos en el tratamiento de aguas debido a su impacto, visual, aumento de carga orgánica [1] y efectos toxicológicos y antiestéticos [2]. Muchos de los colorantes textiles no son biodegradables debido a su baja susceptibilidad al mecanismo catalítico oxidativo [3].

El tratamiento de aguas se realiza aplicando variedad de métodos con procesos que pueden ser químicos y físicos entre los que se encuentran la adsorción, floculación, coagulación, sedimentación, precipitación y métodos electroquímicos, la mayoría con alto costo [4]; o biológicos, pero, su aplicación se ve restringida porque requieren una mayor área superficial y están sujetos a sensibilidad por variaciones diurnas, toxicidad de ciertos químicos y menor flexibilidad en diseño y operación [5]. En la búsqueda de opciones económicamente viables para procesos de adsorción, la atención se ha centrado en diversos materiales sólidos naturales, por lo que se ha estudiado el empleo de los residuos agrícolas.

Los materiales agrícolas son derivados de recursos naturales, residuos vegetales o subproductos industriales, que pueden ser utilizados sin ningún pretratamiento térmico o químico [5]. Son materiales lignocelulósicos, generados en cantidades considerables en países agrícolas alrededor del mundo. Entre estos productos secundarios se incluyen el bagazo de la caña de azúcar, cáscara de arroz, cáscara de maní; celulosa, tallo de banano, pulpa de remolacha, corteza de cacao, tuza de maíz, cascara de naranja, hueso de aceituna, hojas de caucho , fibra de coco y residuos agrícolas de sorgo [1], [6]. La retención de las sustancias en la superficie del biosorbente, es la característica que identifica el proceso de biosorción. La retención puede darse mediante la interacción de la sustancia a grupos funcionales que se encuentran en la superficie, como carboxilos, hidroxilos, fosfatos; también ocurren procesos de difusión.

Un aspecto significativo a considerar en los procesos de adsorción es el tamaño de la molécula de adsorbato. En general, la capacidad de adsorción depende de la difusión del soluto en los poros capilares de la partícula adsorbente. La tasa disminuye con el aumento del tamaño de la partícula, la cual se incrementa con la mayor concentración del soluto y con una temperatura más alta [1].

Los bioensayos cinéticos describen el tiempo necesario en el que el sistema llega al equilibrio. Por eso es importante su estudio para conocer la velocidad con que los contaminantes se adsorben en el biosorbente, conocer el mecanismo que controla el proceso y seleccionar los parámetros de diseño y operación de sistemas de tratamiento para efluentes industriales [7], [8]. [9] plantea que el principal interés es la manipulación de los datos experimentales para determinar el modelo cinético más adecuado, mediante estos se puede entender el comportamiento del adsorbente y examinar el mecanismo de control del proceso de la adsorción.

Para dar atención a esta problemática se plantean como objetivos evaluar a escala de laboratorio el (BCA), los (RAS) y mezclas de ambos biosorbentes para la remoción de azul de metileno a partir de soluciones acuosas considerando la influencia del tamaño de partícula, el tiempo de contacto y estudios de cinética y ajustar modelos cinéticos a los estudios de remoción de AM con BCA, RAS y mezclas de ambos.

**2. Metodología**

Esta investigación se realiza en laboratorios de la facultad de Química Farmacia, para continuar los estudios iniciados en la evaluación de residuos agroindustriales para la remoción de azul de metileno en soluciones acuosas.

El estudio de la influencia del tamaño de partículas se realiza poniendo en contacto 10 g de biosorbente por litro de solución, se corresponden valores de (0,35mm-0,63mm); (0,63mm -0,84mm) y (0,84mm-1mm) para determinar la influencia de este factor en la biosorción. Para ello se fijan las siguientes variables pH, Co de biosorbente, rpm y temperatura en los rangos óptimos determinados por ([Coca, 201](#_ENREF_12)6) en los parámetros 5, 10g/L, 80 rpm y 30 °C las que se mantienen en todo el trabajo.

El tiempo de contacto óptimo para cada biosorbente en el proceso de biosorción, se determina para intervalos de tiempo de 0 a 300 min, manteniendo las demás condiciones y el resultado del mejor efecto de tamaño de partículas, que es de 0,35 mm -0,63 mm.

Para evaluar el comportamiento de la adsorción en función del tiempo, se llevan a cabo experimentos de cinética. Los experimentos consisten en agregar 250 mg de biomasa a un recipiente con 25 mL de una solución de azul de metileno de 300 g/L. Los tiempos de contacto en minutos son de 1, 2, 5, 8, 12, 16, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 y 300. **3. Resultados y discusión**

La remoción de azul de metilo refleja que para partículas de menor tamaño (0,35 mm-0,63 mm) se alcanzan las mayores remociones de color, lo que se corresponde con fenómenos de transferencia de masa principalmente por difusión. Los % de remoción van disminuyendo en la medida que la granulometría se incrementa En la superior, (0,83 mm -1 mm) la menor remoción es para el RAS. Valores de remoción de color inferiores al 70% son para el mayor tamaño de RAS y las mezclas. Similar comportamiento presentan los estudios de (Rosas, 2012), (Ramos, 2010) y (Chowdhury, 2015) que han observado que esta capacidad aumenta al reducir el tamaño de la partícula, ya que el área de los poros puede ser más accesible y el área de contacto es mayor. Se calcula el % de remoción por la Ecuación 1.

 (1)

 Ci y Cf son la concentración inicial y final, (mg/L)

La Figura 4 resume los resultados, los valores mayores de remoción se logran con el bagazo

Fig. 4. Porciento de remociones para cada material a diferente tamaño de partícula. Fuente elaboración propia.

Los resultados del tiempo de contacto aparecen en la Tabla 1, los mayores % de remoción y el menor tiempo de equilibrio se obtienen con el bagazo. Concluido el tiempo establecido para cada muestra, se filtran con tela metálica y se determina la capacidad de sorción en el tiempo () mediante la Ecuación 2.

 (2)

Donde es la capacidad de sorción en el tiempo, (mg/g); Ci y Co son la concentración inicial y en el equilibrio, (mg/L); m la masa de biosorbente, (g) y V el volumen de la solución (mL)

Tabla 1. Remoción inicial, tiempo y remoción final para los cuatro materiales biosorbentes. Fuente elaboración propia.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Material | Remoción inicial (%) | Tiempo de equilibrio (min) | Remoción final (%) |
| BCA | 62,82 | 12 | 96,39 |
| 0,6 BCA y 0,4 RAS | 61,25 | 45 | 94,58 |
| 0,4 BCA y 0,6 RAS | 60,58 | 45 | 93,70 |
| RAS | 60,36 | 60 | 88,94 |

El modelo de pseudo-primer orden se expresa mediante la Ecuación

  (3)

Representando la capacidad de sorción en el equilibrio, (mg/g); la capacidad de sorción en el tiempo (mg/g); K1 la constante de tiempo(min-1). 

Integrando la ecuación anterior se obtiene la Ecuación 4

 (4)

El modelo de pseudo-segundo orden se puede simular mediante la siguiente Ecuación 5

 (5)

Corresponde a la cantidad de colorante adsorbida en el tiempo, (mg/g); t el tiempo, (min); la capacidad de sorción en el equilibrio (mg/g); K2  la constante cinética (g/mg-min).

La ecuación de Elovich ha sido ampliamente utilizada para describir la cinética de quimisorción de gases en superficies sólidas. ([Lara, 2008](#_ENREF_35)) ha aplicado este modelo para simular la cinética de sorción en fase líquida. El modelo se representa mediante la Ecuación 6

 (6)

Donde a es la velocidad de sorción inicial, (mg/g\*min); b es la extensión de la superficie ocupada (g/mg); la capacidad de sorción en el tiempo, (mg/g); t el tiempo (min).

El modelo de difusión intrapartícula propuesto por Weber y Morris se prueba para la difusión. La Ecuación 7 lo describe

 (7)

El termino, es la capacidad de sorción en el tiempo, (mg/g); Kw es la constante de velocidad de difusión intrapartícula, (mg/g\*min0,5).

El resultado de todos los experimentos se observan en la Tabla 2, se ajustan mejor al El resultado para la cinética y el ajuste a los modelos de todos los experimentos se observan en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados obtenidos al graficar los datos empleando las Ecuaciones 3, 5, 6 y 7 que representan los modelos cinéticos. Fuente elaboración propia.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Material | Modelos cinéticos | R2 | K1 () |  |  |  |
| **BCA** | Pseudo-primer orden | 0,919 | 0,025 | - | - | - |
|  | Pseudo-segundo orden | 1 | - | 0,033 | - | - |
|  | Elovich  | 0,910 | - | - | 0,178 | - |
|  | Weber-Morris  | 0,722 | - | - | - | 0,074 |
| **Mezcla 0,6 BCA-0,4 RAS**  | Pseudo-primer orden | 0,784  | 0,034 | - | - | - |
|  | Pseudo-segundo orden | 0,999 | - | 0,034 | - | - |
|  | Elovich  | 0,827 | - | - | 2,39 |  |
|  | Weber-Morris | 0,789 | - | - | - | 0,136 |
| **Mezcla 0,4 BCA-0,6 RAS** | Pseudo-primer orden | 0,868 | 0,025 | - | - | - |
|  | Pseudo-segundo orden | 0,999 | - | 0,034 | - | - |
|  | Elovich  | 0,869 | - | - | 2,28 | - |
|  | Weber-Morris | 0,917 | - | - | - | 1,385 |
| **RAS** | Pseudo-primer orden | 0,860 | 0,017 | - | - | - |
|  | Pseudo-segundo orden | 0,999 | - | 0,036 | - | - |
|  | Elovich  | 0,948 | - | - |  1,82  | - |
|  | Weber-Morris | 0,866 | - | - | - | 0,909 |

Se ajustan mejor al modelo de pseudo-segundo orden dando un coeficiente de regresión igual a 1 para el BCA y 0,999 para los demás biosorbentes, lo que es prácticamente igual al modelo empírico que considera la transferencia de masa externa, la difusión intrapartícula y la adsorción en el sitio, aparecen en las Figuras 5a), 6a), 7a) y 8a) para el BCA, mezcla 0,6 BCA- 0,4 RAS, mezcla 0,4 BCA y 0,6 RAS y el RAS. La constante cinética presenta valores similares para los cuatro materiales. Los demás modelos tienen coeficientes diferentes al hacer el ajuste, de manera general el de Elovich es el que sigue en resultados con valores superiores a 0,827. Analizando por biosorbentes, los segundos mejores ajustes son: para el BCA el de pseudo-primer orden; para el RAS y la mezcla 0,6 BCA- 0,4 RAS es Elovich y para la mezcla 0,4 BCA y 0,6 RAS es Weber-Morris.

En las Figuras 5b), 6b), 7b) y 8b) se muestran las cinéticas de adsorción para el BCA, mezcla 0,6 BCA- 0,4 RAS, mezcla 0,4 BCA y 0,6 RAS y el RAS; los % de remoción son altos desde los primeros instantes en que se pone en contacto el material biosorbente con las soluciones acuosas de azul de metileno, comienzan por encima del 60 % desde los primeros minutos y posteriormente van ascendiendo hasta valores superiores a 93 % para los tres primeros y de 88 % para el RAS. Se observa que la adsorción ocurre de manera rápida durante los primeros minutos, seguida de una etapa más lenta. La primera puede deberse a biosorción en la superficie y la segunda a nivel de poros, comportamiento similar reporta (Rosas, 2013). Se explica la adsorción del colorante en las cuatro biomasas debido a la naturaleza lignocelulósica de estas, pues es bien conocido que la lignina, la celulosa y la hemicelulosa están asociadas a la presencia de los grupos funcionales hidroxil, carboxil y fenol, los cuales son los que proveen los sitios, la mayor tasa de remoción en los primeros minutos se debe a que inicialmente están disponibles todos los sitios. Aunque los materiales lignocelulósicos presentan variabilidad biológica, su empleo como adsorbentes de bajo costo para la eliminación de diversos colorantes en agua presenta características atractivas, especialmente su contribución en la reducción de los costos de eliminación de residuos y su consecuente contribución a la protección ambiental.

Fig. 5**.** a) Ajuste del modelo de pseudo-segundo orden. b) Cinética de adsorción.

Proceso biosorción de azul de metileno con BCA, a pH 5, concentración de 10 g/L, agitación de 80 rpm y temperatura de 30°C.

Fuente elaboración propia.

Fig. 6**.** a) Ajuste del modelo de pseudo-segundo orden. b) Cinética de adsorción. Proceso de biosorción de azul de metileno con 0,6 BCA-0,4 RAS, modelo de pseudo-segundo orden a pH 5, concentración de 10 g/L, agitación de 80 rpm y temperatura de 30°C.

Fuente elaboración propia.

Fig. 7**.** a) Ajuste del modelo de pseudo-segundo orden. b) Cinética de adsorción.

Proceso de biosorción de azul de metileno con 0,4 BCA-0,6 RAS, modelo de pseudo-segundo orden a pH 5, concentración de 10 g/L, agitación de 80 rpm y temperatura de 30°C.

Fuente elaboración propia.

Fig. 8**.** a) Ajuste del modelo de pseudo-segundo orden. b) Cinética de adsorción.Ajuste del proceso de biosorción de azul de metileno con RAS, modelo de pseudo-segundo orden a pH 5, concentración de 10 g/L, agitación de 80 rpm y temperatura de 30°C.

Fuente elaboración propia.

**4. Conclusiones**

1. Los estudios en discontinuo para la remoción de azul de metileno (AM) en solución acuosa con BCA, RAS y mezclas de ambos demuestran que se obtienen remociones superiores al 90%.
2. El tamaño de partícula óptimo para los cuatro biosorbentes es 0,35-0,63, lo cual confirma que con la disminución del tamaño de partícula aumenta la remoción de AM.
3. El biosorbente que mayor porciento de remociones logra para concentraciones de 300 mg/L y 500 mg/L es el bagazo.
4. El modelo de pseudo segundo orden, es el que presenta mejor ajuste para todos los materiales al estudiar la cinética de biosorción, lo que indica que la fuerza impulsora de los centros activos del adsorbente y el adsorbato es proporcional, basándose en la capacidad de adsorción del sólido. El coeficiente de correlación para el bagazo es de 1 y de 0,999 para el RAS y las mezclas de ambos.

 **5. Referencias bibliográficas**

1. Albis, A., López, A. y Romero, M. “Remoción de azul de metileno de soluciones acuosas utilizando cáscara de yuca (Manihot esculenta) modificada con ácido fosfórico”. Prospectiva, 2017, vol 15, No 2, pp 60-73.
2. Alomá, I.et al “Biosorption of Cr6+ from aqueous solution by sugarcane bagasse” Desalination and Water Treatment, 2014, vol 52, pp 31-33.
3. Calderón, J.E., Caracterización eléctrica de materiales adsorbentes, cerámicos y carbonosos. Directores Dr. D. Antonio Macías García; Dr. D. José Sánchez González y Dra. Dª. Mara Olivares Marín. Tesis doctoral, Universidad de Extremadura, España, 2015.
4. Chowdhury, S., C. y Das, P.” Adsorption of crystal violet from aqueous solution by citric acid modified rice straw: equilibrium, kinetics, and thermodynamics”. Separation Science and Technology, 2015, vol 48 No 9, pp 1339-1348.
5. Coca, Y. Remocion de azul de metileno en medio acuoso utilizando rssiduoa agricolas de sorgo. Directores MSc. María Hertha Broche Galindo y Dr. C. Iván Leandro Rodríguez Rico. Tesis para optar por el título de ingeniero químico. Universidad Central ‘Marta Abreu’ de Las Villas, Cuba, 2016.
6. Das, P., Banerjee, P. y Mondal S. “Mathematical modelling and optimization of synthetic textile dye removal using soil composites as highly competent liner material”. Environmental Science and Pollution Research, 2015, vol 22 No 2, pp 1318-1328
7. Doğan, M. A., Alkan, H. “Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Hazelnut Shells: Equilibrium, Parameters and Isotherms”. Water Air Soil Pollut, vol 192, 2004, pp 141–153.
8. Ensuncho, A., Milanés, N. y Robles, J. Remoción del colorante rojo alluro en solución acuosa utilizando carbones activados obtenidos de desechos agrícolas. Informacion tecnológica, 2015, vol 16, No 2, pp. 69-78.
9. Figueroa, D., Moreno A., Hormaza, A. “Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos de la adsorcion de Rojo 4º sobre tusa de maíz”. Revista Ingenierías Universidad de Medellin, 2014, vol 14, No 26, pp 105-120.
10. Hasan, S., Fuat, G.y Yunus, O. “Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption”. Journal of Clearned Production, Vol 93(15), 2015, pp 84-93.
11. Lara, M.A. Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados. Directores Dr. Francisco Hernáinz Bermúdez de Castro, Dra. Mónica Calero de Hoces y DR. Gabriel Blázquez García. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 2016.
12. Martinez, A. “Degradación de azul de metileno y 4- clorofenol por fotocatálisis con luz ultravioleta, utilizando TiO2 como catalizador”. Tesis profesional para obtener el título de Ingeniero químico. Directores Dra. Rosa Elvira Zavala arce y Dr. Jaime Jiménez Becerril. Instituto tecnológico de Toluca. Mexico, 2010.
13. Moeller, G., Mijaylova, P. y Sandoval, L.”Evaluación de diferentes procesos de tratamiento para la remoción de colorantes sintéticos utilizados en la industria textil”. Secretaria de medio ambiente y recursos naturales e Instituto mexicano de tecnología del agua. México, 2013, 148 pp.
14. Ramos, J. “Estudio del proceso de biosorción de colorantes sobre borra (chuncho) de café”. Director Dr. Luis Hernando Blanco. Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Colombia, 2010.
15. Romina, C. “Remoción de azul de metileno en agua empleando bagazo de agave salmiana como biosorbente”. Directores Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores y Dr. Michel Sturn. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. México, 2011.
16. Rosas, J. “Aplicación de residuos agrícolas para el tratamiento de agua contaminada con colorantes”. Directores Dra. Maria Teresa Garza Gonzales y Dr. Refugio Bernardo García Reyes. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, México, 2012.
17. Sanchez, E. “*Remoción del colorante azul índigo por cuatro cepas fúngicas del género Trichoderma”.* Tesis presentada a la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Veracruzana. Región Xalapa. Directores Dra Rosalba Argumedo Delira y Dr. Oscar Garcia barradas, Universidad de Veracruz, México, 2014.