**NOMBRE DEL SUB-EVENTO**

SIMPOSIO INTERNACIONAL INDUSTRIA Y ENERGÍA

**Protección ambiental para el desarrollo sostenible**

**Título**

**EQUILIBRIO Y ESTUDIO CINÉTICO COMPARATIVO PARA LA ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO SOBRE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES.**

***Title***

**EQUILIBRIUM AND COMPARATIVE KINETIC STUDY FOR THE ADSORPTION OF METHYLENE BLUE ON AGROINDUSTRIAL WASTE.**

1. M Sc Maria Hertha Broche Galindo.Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas. Cuba. [*mariah@uclv.edu.cu*](mailto:mariah@uclv.edu.cu)*.*
2. Dr. Iván Leandro Rodríguez Rico. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas. Cuba. [*ivanl@uclv.edu.cu*](mailto:ivanl@uclv.edu.cu)*.*
3. *Dra Maira Maria Pérez Villar.* Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas. [Cuba. *mairapv@uclv.edu.cu*](mailto:Cuba.%20mairapv@uclv.edu.cu)
4. Ing. Yadiel Rafael Alea Martínez. Etica. Villa Clara. Cuba.
5. *Leidy Laura Pérez Bernal*. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas. Cuba. *lpbernal@uclv.cu*

**Resumen:** La descarga de cantidades notables de colorantes sintéticos al medio ambiente ha planteado desafíos a los científicos ambientales. La adsorción es uno de los procesos que se pueden emplear en las industrias para reducir la presencia de contaminantes en sus efluentes, la sustitución del carbón activado por residuos sólidos agroindustriales ha centrado investigaciones en las últimas décadas. Se caracterizaron los materiales bagazo de caña de azúcar (BCA), los residuos agrícolas de la cosecha de sorgo (RAS) y mezclas de ambos biosorbentes, se comprobó la influencia del tamaño de partícula y el material sobre el porciento de remoción de azul de metileno (AM) en soluciones acuosas a escala de laboratorio, en sistema batch; manteniendo condiciones controladas de pH, concentración de biosorbente, temperatura y agitación y se analizó el fenómeno de adsorción desde punto de vista termodinámico y cinético, haciendo ajuste a modelos matemáticos. Las remociones para los cuatro materiales son superiores al 90%, con partículas de menor tamaño y con BCA se obtienen los mejores resultados. Para BCA el tiempo de equilibrio es de 12 minutos. El modelo que mejor representa el equilibrio de adsorción es el de Temkin. Se logró excelente ajuste con el modelo cinético Pseudo segundo orden.

Palabras claves: biosorción, cinética, termodinámica.

***Abstract:*** The discharge of significant amounts of synthetic colorants into the environment has posed challenges for environmental scientists. Adsorption is one of the processes that can be used in industries to reduce the presence of pollutants in their effluents. The substitution of activated carbon for solid agro-industrial waste has focused research in recent decades. The materials sugarcane bagasse (BCA), the agricultural residues of the sorghum harvest (RAS) and mixtures of both biosorbents were characterized, the influence of the particle size and the material on the removal percentage of methylene blue was verified. (AM) in aqueous solutions on a laboratory scale, in a batch system; maintaining controlled conditions of pH, biosorbent concentration, temperature and agitation and the adsorption phenomenon was analyzed from a thermodynamic and kinetic point of view, making adjustments to mathematical models. The removals for the four materials are higher than 90%, with smaller particles and with BCA the best results are obtained. For BCA the equilibrium time is 12 minutes. The model that best represents the adsorption equilibrium is Temkin's. Excellent fit was achieved with the Pseudo second order kinetic model.

***Keywords:*** Biosorption, kinetics, thermodynamic

**1. Introducción**

El agua tiene un gran valor económico, social y ambiental, por ser soporte de cualquier forma de vida e indispensable para el desarrollo. La presencia de color en los cuerpos de agua incide sobre la diversidad acuática porque impide la penetración de la luz solar afectando la fotosíntesis [1]; se produce por las descargas en las aguas residuales de sectores industriales como el textil, cuero, imprenta, cosméticos, productos farmacéuticos, plásticos y alimentos que utilizan diferentes tipos de colorantes en sus procesos productivos. Los colorantes sin los tratamientos adecuados, se estabilizan y permanecen en el ambiente durante muchos años [2].

Diversos métodos para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes, se han propuesto, para posibilitar su reutilización o descarga de manera segura y poder compensar la creciente demanda de agua uso industrial y reducir el impacto ecológico en el ambiente. Generalmente, estos procesos incluyen tecnologías de tratamiento preliminar, primario, secundario y terciario [3]. Los aspectos que se suelen tener en cuenta a la hora de elegir el tratamiento o tratamientos a dar a un efluente son los siguientes: efectividad en la eliminación, bajo coste económico, flexibilidad en cuanto a cargas a tratar, tanto volumétricas como de composición y mínimas necesidades de supervisión y mantenimiento [4].

La adsorción es un fenómeno de superficie y es el proceso de separación de mezclas a escala industrial y de laboratorio que puede explicarse como el aumento de concentración de un componente, en particular, en la interfaz entre las dos fases. El proceso de adsorción se ha utilizado eficazmente para eliminar el color de las aguas residuales [3], se lleva a cabo en tres fases: transferencia de las moléculas de adsorbato a través de la capa que rodea al adsorbente, difusión a través de los poros si el adsorbente es poroso y adsorción de las moléculas del adsorbato por la superficie activa; que se desarrollan a diferente velocidad [5], [6], Por ello, es fundamental conocer propiedades de la superficie específica del sólido [7], dado que el compuesto soluble a eliminar se ha de concentrar en ella; el mecanismo que controla el proceso y la capacidad teórica de adsorción.

Investigaciones de opciones económicamente viables para procesos de adsorción, se han orientado hacia varios materiales sólidos naturales con características lignocelulósicas y generados en cantidades considerables como residuos agrícolas o subproductos industriales. Su uso constituye una alternativa viable y atrayente para obtener adsorbentes no carbonizados de bajo costo para el tratamiento de aguas contaminadas [3], [8],

Entre los productos secundarios utilizados en la remoción de azul de metileno se incluyen la cáscara de naranja [9], carbón activado de serrín de Ratton [10], medicago sativa, pericarpio de Zea mays y bagazo de Agave tequilana [11], cáscara de yuca (Manihot esculenta) modificada con ácido fosfórico [12].

Se han planteado como objetivos de esta investigación la caracterización de propiedades físicos químicas de los biosorbentes y estudios de adsorción a nivel de laboratorio para comprobar el efecto del tamaño de partículas y de los materiales, la manera en transcurre el equilibrio y cinética de estos procesos, así como evaluar el ajuste a modelos matemáticos que permiten su interpretación.

**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.

Se prepara solución patrón del adsorbato a una concentración másica de 1 g/L. A partir de ella se hacen las diluciones volumétricas para los diferentes análisis.

La molienda, empleando un molino MF10 Basic (solamente para RAS) inicia la preparación, que continua para todos los materiales con tamizado, en tamiz Marui con tamices de diámetros de 2 mm; 1 mm; 0,84 mm; 0,63 mm; 0,355 mm; posteriormente se lavan con abundante agua para eliminar impurezas y sus fracciones solubles; seguida de secado en una estufa Binder a una temperatura de 50 °C por un tiempo de 48 h.

La caracterización se ejecuta considerando diferentes métodos: punto de carga cero (pcc), valoración másica; sitios ácidos (SA) y sitios básicos (SB), Boehm; porosidad, desplazamiento de agua; densidad aparente (DA) y densidad real (DR), probeta.

El efecto de tamaño de partículas y de biosorbentes y sus mezclas sobre el porcentaje de remoción (Ecuación 1), se estudia, para rangos de (0,35-0,63) mm; (0,63 -0,84) mm y (0,84-1) mm y para los cuatro materiales, en las condiciones óptimas establecidas por Coca, 2016 de 5,5 u de pH, 80 rpm de agitación, 10 g/L concentración de biosorbente y 30 oC de temperatura.

(1)

Donde Ci, concentración inicial del colorante y Cf, concentración final del colorante, expresadas en mg/L.

Las isotermas de adsorción a tres temperaturas diferentes con soluciones de azul de metileno desde 10 mg/L hasta 100 mg/L y demás condiciones se estudian para RAS y BCA. La cantidad de colorante adsorbida en el tiempo, (qt) se calcula mediante la Ecuación 2. Los modelos de isotermas de adsorción seleccionados para interpretarlas son Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich y Temkin, en la Tabla 1 aparecen las ecuaciones que los representan, para modelos (3), (5), (6) y (9) y en la forma lineal de (11) a (14).

(2)

donde qt es la cantidad de AM retenido por unidad de masa de adsorbente, mg/g; Ci y Ce representan la concentración inicial y concentración equilibrio respectivamente, mg/L; mes la masa de adsorbente, g y V es el volumen de la solución, L.

Tabla 1. Modelos de isotermas con sus ecuaciones y la representación en forma lineal.

Fuente elaboración propia.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Modelo de isoterma | Ecuación del modelo | Ecuación forma lineal |
| Langmuir | (3)  (4) | (11) |
| Freundlich | (5) | (12) |
| Dubinin-Radushkevich | (6)  (7)  (8) | (13) |
| Temkin | (9)  (10) | (14) |

*q*e, es el equilibrio alcanzado del adsorbato en el adsorbente (mg/g); *q*max, es la máxima capacidad de adsorción (mg/g); Ce, es la adsorción en equilibrio del adsorbato en solución (mg/L); *b*, energía relativa de adsorción (L/mg); RL, parámetro de equilibrio o factor de separación adimensional; KF, capacidad de adsorción ((mg/g)\*(L/mg) 1/n); n, intensidad de adsorción; β, es la constante del modelo Dubinin-Radushkevich (mol2/kJ2 )*;* ε, potencial de Polanyi el cual se relaciona con la concentración de equilibrio; R, es la constante universal de los gases, (8.314 J/mol K);E*,* energía media libre de adsorción; *At*, es la constante de equilibrio de la isoterma de Temkin (L/g); B, es la constante relacionada con el calor de adsorción (J/mol); *bT* , es la constante de la isoterma de Temkin.

Los experimentos de cinética, para definir el comportamiento de la adsorción en función del tiempo, se hacen agregando la cantidad de biomasa, que garantizan la concentración de biosorbente declarada, en recipientes con solución de azul de metileno a concentración 300 g/L para tiempos de contacto (en minutos): 1, 2, 5, 8, 12, 16, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 y 300. Se consideran los modelos pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, Elovich y difusión intraparticular las ecuaciones para cada uno, de (15) a (18), y con la correspondiente forma linealizada, de (19) a (22); se detallan en la Tabla 2.

Tabla 2. Modelos cinéticos con sus ecuaciones y la representación en forma lineal.

Fuente elaboración propia.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Modelo | Ecuación del modelo | Ecuación forma linealizada |
| Pseudo-primer orden | (15) | (19) |
| Pseudo-segundo orden | (16) | (20) |
| Elovich | (17) | (21) |
| Difusión intraparticular | + c (18) | (22) |

**3. Resultados y discusión.**

La caracterización de los materiales se muestra en la Tabla 3, puede verse la aproximación en los valores. En todos los casos el punto de carga cero cercano a 7 y la cuantificación de los sitios ácidos y básicos, con ligero predominio de sitios ácidos sobre los sitios básicos, manifestándose coherencia en esos, resultados [13] emite criterio de carácter neutro para la cáscara de cacao, reflexión que puede aplicarse a estas determinaciones. Han reportado el punto de carga cero para BCA [14], 9,02; [13], 7; [13] reporta cuantificación de sitios ácidos y básicos de 0,60 y 0,51 respectivamente; [14] con las cinco muestras de carbón activado a partir de diferentes materiales lignocelulósicos obtiene que las diferencias entre la acidez y la basicidad no es grande, con predominio de carácter básico; en los estudios para cáscara de naranja [15] informa en 3,13 – 0,69 en el orden dado y , paja de sorgo y pluma de pollo [16] notifica 4,57 – 0,3 y 4,75 – 0,8; 5 respectivamente, expresados en meqg-1

En cuanto a porosidad, densidad aparente y densidad real el BCA tiene la mayor, lo que podría favorecer la afinidad para la adsorción de colorantes. En su trabajo [13] declara que, a mayor densidad aparente, mayor capacidad para eliminar un adsorbato por unidad de volumen de adsorbente, se corresponde en este caso a la mezcla 0,6 BCA - 0,4 RAS y al BCA. En sus ensayos [17] dice que la densidad aparente en 0,1502 mg/mL y densidad real de 1, 0781 g/mL y [18] reporta para bagazo de caña de azúcar la densidad aparente de 0,0697 mg/mL y densidad real de 0,1656 g/mL.

Tabla 3Punto de carga cero, sitios ácidos y sitios, básicos. porosidad, densidad aparente y densidad real para BCA, RAS y sus mezclas.

Fuente elaboración propia.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Material** | **pcc**  **(u)** | **SB**  **(meqg-1)** | **SA**  **(meqg-1)** | **Porosidad (%)** | **DA**  **(kg/m3)** | **DR**  **(kg/m3)** |
| BCA | 7 | 0,70 | 0,75 | 32 | 73 | 146 |
| RAS | 7,5 | 0,55 | 0,60 | 24 | 71 | 131,2 |
| 0,6 BCA-0,4 RAS | 7,1 | 0,65 | 0,72 | 29 | 78 | 122,5 |
| 0,4 BCA-0,6 RAS | 7,35 | 0,60 | 0,67 | 26 | 68 | 102 |

En la Figura 1 se representan los porcientos de remoción de color, para BCA, RAS y las mezclas 0,6 BCA- 0,4 RAS y 0,4 BCA - 0,6 RAS para los tamaños de partícula referidos, todos los valores están por encima de 60,94 %. Se puede observar que en la medida que se incrementa la granulometría disminuyen los porcientos de remoción; con las partículas en el rango (0,35-0,63) mm se obtienen los superiores, todos por encima de 76,96 %, se justifica por tener mayor área de contacto y más acceso a los poros. Semejante comportamiento describe [19] al evaluar la remoción de azul de metileno, verde malaquita y rojo cuarenta con borras de café como biosorbente. Corresponden como materiales a BCA y la mezcla que lo contiene en mayor proporción los mejores resultados, que son los que presentan la densidad aparente y el % de porosidad más alto.

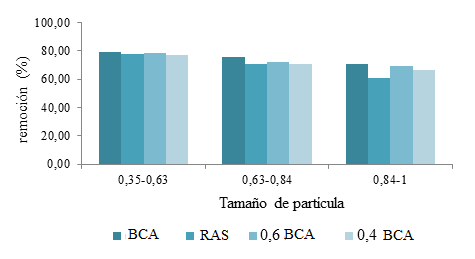


Figura 1. Porcientos de remoción para BCA, RAS y sus mezclas en rangos de tamaños de partículas con concentración de biomasa de 10 g/L, agitación de 80 rpm, pH de 5,5, concentración de azul de metileno de 300 g/L, tamaño de partícula (0,35-0,63) mm y temperatura 30°C.

Fuente elaboración propia.

Al aplicar la opción *Comparación de Varias Muestras* en Statgraphics Centurión, se corrobora que las partículas de menor tamaño poseen mejor promedio y desviación estándar; por *Análisis de varianza* y *Prueba de Rangos Múltiples* se confirma que existen diferencias significativas entre los tres rangos por tener valor-P igual a 0,0012 y Grupos Homogéneos con alineaciones diferentes de X's en columnas. Sin embargo, para el tipo de material, las mismas pruebas indican que no existen diferencias significativas, al tener valor-P de 0,7169 y la misma alineación de las X's en columnas, este resultado permite el empleo de uno u otro material o de sus mezclas en dependencia de la disponibilidad de los residuos de acuerdo a época del año o cultico predomínate en la región. Visualmente se corrobora en la Figura 2 que expone el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher para a, tamaño de partículas y b, tipo de material.

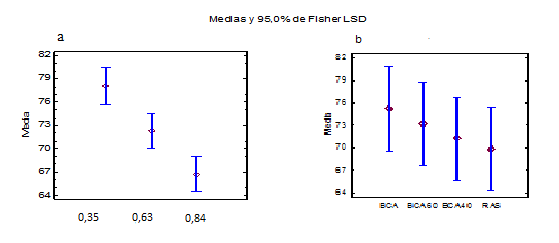


Figura 2. Procedimiento de *diferencia mínima significativa* (LSD) de Fisher para a, tamaño de partículas y b, tipo de material obtenido por *Comparación de varias muestras.*

Fuente elaboración propia.

Los resultados de la remoción inicial, el tiempo de equilibrio y la remoción final se reflejan en la Tabla 4. No difieren los valores para la remoción inicial; pero si existe diferencia marcada en el tiempo de equilibrio, desde 12 min para BCA hasta 60 min para RAS; la remoción final se comporta proporcional al contenido de BCA, 96,39 % para BCA, 94,58 % y 93,70 % en las mezclas y en 88,94 % para RAS. Esas determinaciones sugieren que es mucho más efectivo el BCA como biosorbente de AM en disolución.

Tabla 4. Remoción inicial, tiempo y remoción final para los cuatro materiales biosorbentes con concentración de biomasa de 10 g/L, agitación de 80 rpm, pH de 5,5, concentración de azul de metileno de 300 g/L, tamaño de partícula (0,35-0,63) mm, temperatura 30°C.

Fuente elaboración propia.

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

En la Figura 3 aparecen las isotermas experimentales y las correspondientes a cada modelo para RAS y BCA, se puede observar la diferencia en las formas para los dos biosorbentes, al considerar la clasificación de [20]. La adsorción con los RAS se presenta mediante isoterma tipo S o sigmoidal, en una primera etapa hay poca afinidad, se incrementa de forma proporcional a la concentración, este tipo se produce cuando existe una moderada atracción intermolecular entre el adsorbato y el adsorbente; mientras que la adsorción con BCA ocurre según isoterma tipo L sin meseta definida, esta característica sugiere que la cantidad adsorbida aumenta más lentamente a medida que se incrementa la concentración del adsorbente en el equilibrio en la fase liquida.

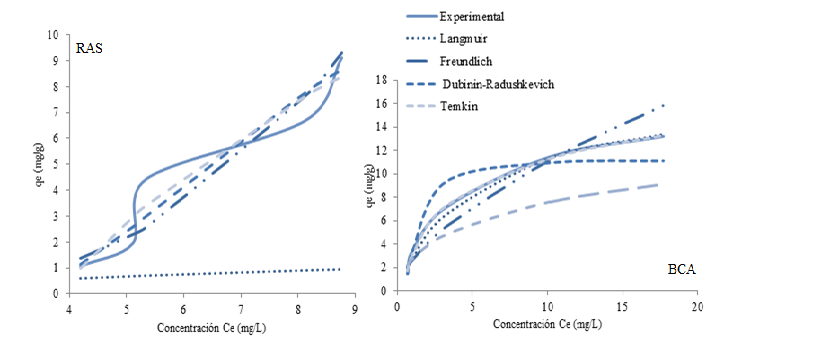


Figura 3. Isotermas de datos experimentales y de modelosLangmuir, Freundlich, Dubinin Radushkevich y Temkin para el proceso de biosorción para azul de metileno con RAS y BCA con concentración de biomasa de 10 g/L, agitación de 80 rpm, pH de 5,5, , tamaño de partícula (0,35-0,63) mm.

Los parámetros que definen cada modelo con sus respectivos coeficientes de correlación se especifican en la Tabla 4. El valor de RL, obtenido a partir de la isoterma de Langmuir, indica que la adsorción es favorable para los biosorbentes a las tres temperaturas, al cumplirse que 0 < RL < 1. Por tener el valor de n mayor a la unidad se presenta una adsorción normal con BCA y con valor de n menor a la unidad, los RAS demuestran adsorción cooperativa [21]. El coeficiente de correlación indica mejor resultado para el modelo de Temkin, con excelente ajuste para BCA, este modelo tiene como hipótesis que disminuye la entalpía de adsorción al aumentar el grado de recubrimiento sobre el adsorbente y se caracteriza por la distribución uniforme de energía hasta alcanzar la máxima energía de unión.

Tabla 3. Parámetros para los modelos de isotermas Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin Radushkevich para los RAS y BCA con concentración de biomasa de 10 g/L, agitación de 80 rpm, pH de 5,5, tamaño de partícula (0,35-0,63) mm, temperatura 30°C y tiempo de contacto hasta 1h.

Fuente. Elaboración propia.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Biosorbente | RAS | | | BCA | | |
| Temperatura (OC) | 30 | 40 | 60 | 30 | 45 | 60 |
| Isoterma Langmuir | | | | | | |
| qm (mg/g) | 2,044 | 1,0993 | 1,1698 | 17,5804 | 24,7193 | 18,2674 |
| b (L/mg) | 0,0969 | 0,1210 | 0,1333 | 0,1789 | 0,0765 | 0,1507 |
| RL | 1\*10-3 | 0,8\*10-3 | 0,7\*10-3 | 0,6\*10-3 | 1,3\*10-3 | 0,7\*10-3 |
| R2 | 0,6205 | 0,4663 | 0,4334 | 0,9656 | 0,7197 | 0,9691 |
| Isoterma Freundlich | | | | | | |
| n | 0,3850 | 0,2793 | 0,2846 | 1,6014 | 1,2861 | 1,5372 |
| KF | 0,0333 | 0,0066 | 0,0110 | 2,6240 | 1,8288 | 2,3853 |
| R2 | 0,8730 | 0,7799 | 0,7467 | 0,9095 | 0,8894 | 0,9329 |
| Isoterma Temkin | | | | | | |
| AT | 0,2626 | 0,2447 | 0,2718 | 2,3468 | 1,2558 | 2,0128 |
| bT | 250,26 | 180,43 | 197,81 | 704,59 | 592,90 | 686,57 |
| R2 | 0,9217 | 0,9211 | 0,9980 | 0,9974 | 0,9946 | 0,9971 |
| Isoterma Dubinin Radushkevich | | | | | | |
| qmáx | 17,3828 | 31,8991 | 32,3273 | 11,1832 | 11,8805 | 10,6063 |
| β | -9,4203 | -11,8993 | -8,6449 | -0,4022 | -0,8175 | -0,4371 |
| E | 0,2304 | 0,2050 | 0,2405 | 1,1150 | 0,7821 | 1,0695 |
| R2 | 0,9191 | 0,8312 | 0,7910 | 0,9694 | 0.9893 | 0,9517 |

La Tabla 4 muestra los parámetros y coeficientes de correlación correspondientes a cada modelo, es evidente el excelente ajuste de los datos experimentales, en todos los casos, a la ecuación del modelo pseudo segundo orden, R2 > 0.99. Este modelo empírico considera la transferencia de masa externa, la difusión intrapartícula y la adsorción en el sitio. 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 equivalente reporta [11]. Resultados similares han obtenido [1] en la adsorción del colorante DB-86 sobre carbón activado de la cáscara de yuca; [12] utilizando cascara de yuca modificada con ácido oxálico para remover azul de metileno en disolución; [11] para la adsorción de AM sobre tres biosorbentes: pericarpio de Zea mays, bagazo de Agave tequilana y residuo de Medicago sativa, también [22] utilizando hueso de aceituna, alpeorujo y ramón para la adsorción de Pb (II). En correspondencia con los valores de la energía media, obtenidos mediante el modelo Dubinin Radushkevich el proceso de adsorción de AM tiene naturaleza física.

Tabla 4. Parámetros, coeficientes de correlacion para los modelos cineticos pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich y difusión intraparticular para el proceso de biosorción para azul de metileno con RAS, BCA, 0,6 BCA- 0,4 RAS y 0,4 BCA- 0,6 con concentración de biomasa de 10 g/L, agitación de 80 rpm, pH de 5,5, concentración de azul de metileno de 300 g/L, tamaño de partícula (0,35-0,63) mm, temperatura 30°C y tiempo de contacto hasta 300 min.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Biosorbentes |  | RAS | BCA | 0,6BCA–0,4RAS | 0,4BCA–0,6RAS |
| Pseudo primer orden | k1(min -1) | -0,01 | -0,03 | -0,02 | -0,03 |
| qe (mg/g) | 4,40 | 1,456 | 3,139 | 4,173 |
| R2 | 0,8325 | 0,7896 | 0,7128 | 0,7612 |
| Pseudo segundo orden | kS2 (g/mg\*min) | 0,019 | 0,076 | 0,027 | 0,018 |
| qe (mg/g) | 28,359 | 29,798 | 29,298 | 29,129 |
| R2 | 0,9999 | 1,0000 | 0,9999 | 0,9998 |
| Elovich | aB (mg/g\*min) | 8,94\*105 | 3,07\*107 | 8,27\*106 | 1,52\*105 |
| bE(g/mg) | 0,65 | 0,72 | 0,62 | 0,57 |
| R2 | 0,9423 | 0,6851 | 0,8549 | 0,9090 |
| Difusión intraparticular | kid  (mg/g min-1/2) | 0,45 | 0,34 | 0,46 | 0,53 |
| c (mg/g) | 22,25 | 25,71 | 23,34 | 22,06 |
| R2 | 0,7321 | 0,3699 | 0,6293 | 0,7433 |

**4. Conclusiones**

1.Los resultados obtenidos en este estudio sugieren carácter neutro para BCA, RAS y mezclas de ambos componentes, al tener punto de carga cero aproximado a 7 y pequeña diferencia en la cuantificación de sitios ácidos y básicos, con predominio de sitios ácidos, lo cual puede beneficiar la adsorcion de especies catiónicas.

2.Se favorece la afinidad, para la adsorcion del azul de metileno en disolución, con los materiales que presentan mayor porosidad y densidad aparente, BCA y mezcla 0,6 BCA- 0,4 RAS.

3. El proceso de biosorción en discontinuo es preferente con las partículas de (0,35-0,63) mm, con porcentaje de remoción proximo al 80 %, demostrado con análisis estadísticos *Análisis de varianza* y *Prueba de Rangos múltiples,* que existen diferencias significativas, sobre esa respuesta, para los tres tamaños de partículas estudiados*.*

4. La adsorcion de azul de metileno en discontinuo se produce de forma rápida. Aunque el *Análisis de varianza, Prueba de Rangos múltiples y el* Procedimiento de *diferencia mínima significativa* (LSD) de Fisher indican que todos los materiales pueden ser empleados como biosorbentes de azul de metileno, en las condiciones estudiadas, el tiempo de equilibrio y el porcentaje de remoción final señalan al BCA como el mejor.

5. El modelo de Temkin es el que mejor reproduce el equilibrio de biosorción de azul de metileno para las tres temperaturas ensayadas, por criterio de coeficientes de correlación. Los valores del factor de separación, intensidad de adsorción y energía media libre de adsorción obtenidos a través de los modelos Langmuir, Freundlich y Dubinin Radushkevich respectivamente, prueban que el proceso de adsorción es favorable, que es normal para BCA y cooperativa para RAS y que tiene naturaleza física.

6. El ajuste de los datos experimentales obtenidos a los diferentes modelos seleccionados, muestra que el modelo pseudo segundo orden es el que mejor describe la cinética de la biosorción de azul de metileno sobre BCA, RAS y las mezclas consideradas, pudiéndose interpretar que el proceso tiene lugar por la transferencia de masa externa, la difusión intrapartícula y la adsorción en el sitio.

**5. Referencias bibliográficas**

1. Castellar, G. y col. “Equilibrio, cinética y termodinámica de la adsorción del colorante DB-86 sobre carbón activado de la cáscara de yuca”. Revista MVZ, 2017, vol. 24, No 2, pp. 7231-7238.

2. Galán, J. Preparación y síntesis de materiales adsorbentes para la eliminación de contaminantes en efluentes acuosos. Directores Dra. Araceli Rodríguez Rodríguez; Dr. José María Gómez Martín. Tesis para optar al grado de doctor. Universidad complutense de Madrid, España, 2013.

3. Kumar, P. et al. “A critical review on recent developments in the low-cost adsorption of dyes from wastewater”. Desalination and Water Treatment, 2019, vol. 172, pp. 395-416, doi: 10.5004/dwt.2019.24613.

4. Sánchez, J. Eliminación de Metales Pesados de Efluentes Líquidos por Adsorción en Materiales Naturales Residuales de Bajo Coste (Acículas de Pino). Tesis doctoral. Universidad de Murcia, España 2014.

5. Ocampo, R. y col. “Aplicación de modelos difusionales y modelos cinéticos en la interpretación de las cinéticas de adsorción de piridina sobre carbón activado granular” Bol. Grupo Español Carbón, 2013, No 30, pp. 6-9.

6. Prieto, J.O., Rodríguez, E. , Mollineda, A. “Estudio de los mecanismos cinéticos y difusivos en la adsorción de Cu (ii) en ceniza de bagazo de caña de azúcar”. Centro Azúcar, 2016vol. 43, No. 4, pp. 36-41.

7. Amaringo, F., Hormasa, A. “Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes”. Revista de investigación agraria y ambiental, 2013; vol. 4, No 2, pp. 27-36.

8. Demirbas, A.. “Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review”. *Journal of Hazardous Materials,* 2008*,* vol. 157**,** pp. 220–229.

9. Annadurai, G. J.,. “Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials”, 2002, vol 92, pp. 263-274.

10. Hameed, B. H. “Adsorption of basic Dye (Methylene blue) onto activated carbon prepared from Ratton sawdust”. Dyes and Pigments*,*  2007, vol. 75, pp. 143-149.

11. 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.

12. 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.

13. Bermejo, D., Remoción de plomo y cadmio presente en aguas residuales mineras mediante biosorción en columnas con bagazo de caña y cáscara de cacao., Tesis para obtener título de Ingeniero Ambiental, Universidad de Cuenca, Ecuador, 2016**.**

14. Navarrete, L. Giraldo, L., Moreno, J.C. “Influencia de la química superficial en la entalpía de inmersión de carbones activados en soluciones acuosas de fenol y 4-nitro fenol”. Revista Colombiana de Química 2006; vol. 35, No 2, pp.215-224.

15. Romero, L. Preparación y uso de cáscaras de naranja como biosorbente para la remoción de compuestos orgánicos. Tesis presentada en opción al Grado Maestro en Ciencia y Tecnología en Ingeniería Ambiental. Universidad de Queretano, México. **2013**.

16.Jiménez, L, Jacobo, A. Estudio de las propiedades fisicoquimicas de biosorbentes para la remocion de cromo VI en agua. *Jóvenes en la ciencia* **2015;** 2 (2); 229-234.

17. Martínez, A. Desarrollo de carbones activados a partir de residuos lignocelulósicos para la adsorción y recuperación de tolueno y n-hexano. Tesis presentada en opción al Grado Científico de Doctor. Instituto de Carboquímica de Zaragoza, España. 2012.

18. Martínez, P. C. Gestión integral de las aguas residuales generadas en las centrales eléctricas que operan con diésel y fuel oíl. Tesis presentada en opción al Grado Científico de Doctor Ciencia Técnicas. Universidad “Marta Abreu” de las Villas, Cuba. 2016.

19. 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.

20. Giles C. et al. A system of classification of solution absorption Isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. Journal of the Chemical Society, 1960, pp. 3973-3993.

21. Cabrera, D. Y. Evaluación de la capacidad de biosorción de plomo (II) empleando biomasa vegetal inerte (tallo de rosas) como adsorbente. Tesis para optar al Grado Académico de Maestra en Ciencias. Universidad nacional de San Agustín de Arequipa, Perú. 2018.

22. Martin, M. Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados. Tesis presentada en opción al Grado Científico de Doctor. Universidad de Granada, España. 2008.