

***Remoción de colorantes sintéticos de las
aguas residuales de la industria alimentaria
usando como material adsorbente biomasa de
arroz***

Luisa Ana Zambrano Mendoza

2018

***Remoción de colorantes sintéticos de las
aguas residuales de la industria alimentaria
usando como material adsorbente biomasa de
arroz***

Luisa Ana Zambrano Mendoza

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Gestão da Qualidade e
Segurança Alimentar

Dissertação de Mestrado realizada sob a orientação do Doutora Maria
Manuel Gil e co-orientação do Doutor Joan Manuel Rodríguez Díaz

2018

Dedicatoria

Este trabajo está dedicado para las cuatros personas más importantes de mi vida, Cristina, René, Ana y Amelia quienes son mi principal motivación para seguir creciendo personal y profesionalmente.

Luisa Ana

Agradecimientos

Agradezco a la Secretaría de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación (SENESCYT) y a la Universidad Técnica de Manabí, por la oportunidad de poder realizar mis estudios de posgrado en Portugal, siendo una de las experiencias más importantes de mi vida.

A mi tutor Joan Manuel Rodríguez Díaz, por su disponibilidad y conocimientos científicos brindados durante el proceso de investigación; de igual manera, a mi tutora María Manuel Gil por su aporte el durante la realización de la investigación.

Al profesor Ricardo Baquerizo por su ayuda en la aplicación de modelos de ajuste para mezclas binarias; a mis compañeros y amigos Christhell, José Miguel y Luis Zambrano, por su ayuda y conocimientos en cada etapa de desarrollo de mi tesis.

Luisa Ana

Resumen

Este estudio permitió evaluar la capacidad de adsorción de la cáscara de arroz en soluciones colorantes de Azul Brillante FCF y Tartrazina, bajo condiciones estáticas. La cáscara de arroz fue caracterizada por Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). Los estudios de adsorción fueron evaluados en función del pH, concentración inicial, dosis del adsorbente, tiempo de contacto y temperatura. Los resultados mostraron que la adsorción fue efectiva a pH ácidos (pH_0 2), alcanzándose el equilibrio a los 60 y 90 minutos en una dosis de adsorbente de 1.4 g de cáscara de arroz para Azul Brillante FCF y Tartrazina, respectivamente. Los modelos de Pseudo Segunda Orden y Elovich describieron las cinéticas de adsorción de los colorantes en la cascara de arroz, alcanzándose una capacidad máxima de adsorción (Q_{max}) de 10.36 $mg.L^{-1}$ para Azul Brillante FCF y 6.56 $mg.L^{-1}$ para Tartrazina. El equilibrio de adsorción por monocomponente fue analizado a diferentes temperaturas (298K, 308K, 318K, 328K) haciendo uso de las isothermas de Langmuir, Freundlich, Toth, Dubinin Raduskevich y Sips. Siendo los modelos de Toth y Sips los que representaron adecuadamente el equilibrio de adsorción de los colorantes. El estudio termodinámico realizado demostró que la adsorción de los colorantes fue espontánea y exotérmica. Los modelos aplicables para el estudio de sistemas por bicomponente fueron las isothermas de Langmuir Modificada y Sips.

Palabras claves: cáscara de arroz, colorantes, Azul Brillante FCF, Tartrazina, cinéticas, isothermas

Abstract

This study allowed to evaluate the adsorption capacity of the rice husk in Brilliant Blue FCF and Tartrazine dye solutions, under static conditions. The rice husk was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The adsorption studies were assessed in function of the pH, initial concentration, adsorbent dose, contact time and temperature. The results showed that the adsorption was effective at acidic pH values (pH₀ 2), reaching the equilibrium at 60 and 90 minutes in an adsorbent dose of 1.4 g of rice husk for Brilliant Blue FCF and Tartrazine, respectively. The adsorption kinetics were described by the Pseudo Second Order and Elovich models, reaching a maximum capacity of adsorption (Q_{max}) of 10.36 mg.L⁻¹ for Brilliant Blue FCF and 6.56 mg.L⁻¹ for Tartrazine. The adsorption equilibrium was analyzed at different temperatures (298 K, 308 K, 318 K, 328 K) applying the isotherms of Langmuir, Freundlich, Toth, Dubinin Raduskevich and Sips. The Sips and Thoth models were the ones who adequately represented the adsorption equilibrium of the dyes. The thermodynamic study carried out showed that the dyes adsorption was spontaneous and exothermic. The applicable models for the study of systems by bicomponent were the modified Langmuir and Sips isotherms.

Keywords: *rice husk, dyes, Brilliant blue FCF, Tartrazine, kinetics, isotherms*

Lista de figuras

Figura 2. 1. Estructura Tartrazina (Mittal, Mittal et al. 2006)	14
Figura 2. 2. Estructura Azul Brillante FCF (Mittal 2006)	16
Figura 2. 3. Estructura del grano y la cáscara de arroz (Fernandes, Calheiro et al. 2016)	24
Figura 2. 4. Ciclo de Histéresis (Dergal 2006)	27
Figura 2. 5. Clasificación IUPAC de las isothermas de equilibrio para gas-sólido(Catalysis 1985).....	30
Figura 4. 1. Composición granulométrica de la cáscara de arroz	59
Figura 4. 2. Determinación del punto de carga cero en la cáscara de arroz.....	60
Figura 4. 3. FTIR de (a) cáscara de arroz pura, (b) cáscara saturada con colorante Azul Brillante FCF, (c) cáscara saturada con Tartrazina y (d) cáscara saturada con la mezcla de ambos colorantes	62
Figura 4. 4. Microfotografías SEM de cáscara de arroz	64
Figura 4. 5. Espectros EDS de la cáscara de arroz: región interna (Z4) y externa (Z5).	65
Figura 4. 6. Influencia del pH en la solución colorante Azul Brillante FCF y Tartrazina ($C_o=100 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=2-10$; $m_{\text{ads}}=1\text{g}$; $t= 180 \text{ min}$; $V_{\text{sol}}=100\text{ml}$; $T=298 \text{ K}$).....	68
Figura 4. 7. Dosis óptima de la cáscara de arroz para la remoción de (a) Azul Brillante FCF (AZ1) y (b) Tartrazina (AM5).....	70
Figura 4.8. Determinación del tiempo de equilibrio en la remoción del colorante Azul Brillante FCF (AZ1) ($C_o=20-280 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=2$; $m_{\text{ads}}=1.4 \text{ g}$; $t= 3-180 \text{ min}$; $V_{\text{sol}}=100\text{ml}$; $T=298 \text{ K}$)	72
Figura 4. 9. Determinación del tiempo de equilibrio en la remoción del colorante Tartrazina (AM5) ($C_o=20-280 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=2$; $m_{\text{ads}}=1.4 \text{ g}$; $t= 3-180 \text{ min}$; $V_{\text{sol}}=100\text{ml}$; $T=298 \text{ K}$).....	73
Figura 4. 10. Cinética de adsorción de colorante AZ1 ajustado a modelos cinéticos en cáscara de arroz ($C_o=20-280 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=2$; $m_{\text{ads}}=1.4 \text{ g}$; $t= 3-180 \text{ min}$; $V_{\text{sol}}=100\text{ml}$; $T=298 \text{ K}$).....	77
Figura 4. 11. Cinética de adsorción de colorante AM5 ajustado a modelos cinéticos en cáscara de arroz ($C_o=20-280\text{mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=2$; $m_{\text{ads}}=1.4 \text{ g}$; $t= 3-180\text{min}$; $V_{\text{sol}}=100\text{ml}$;.....	80

Figura 4. 12. Isotherma de adsorción de colorante Azul Brillante FCF ($C_o=20-280\text{mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=2$; $m_{\text{ads}}=1.4\text{ g}$; $t= 180\text{min}$; $V_{\text{sol}}=100\text{ml}$;	93
Figura 4. 13. Isothermas de adsorción de colorante Tartrazina ($C_o=20-280\text{mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=2$; $m_{\text{ads}}=1.4\text{ g}$; $t= 180\text{min}$; $V_{\text{sol}}=100\text{ml}$;	94
Figura 4. 14. Isotherma de Sips Extendida para mezcla de bicomponente Tartrazina y Azul Brillante FCF ($C_o=20-280\text{mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=2$; $m_{\text{ads}}=1.4\text{ g}$; $t= 180\text{min}$; $V_{\text{sol}}=100\text{ml}$; $T= 298\text{K}$)	1
Figura 4. 15. Isotherma de Lagmuir modificada para mezcla de bicomponente en colorante Azul Brillante FCF y Tartrazina ($C_o=20-280\text{mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=2$; $m_{\text{ads}}=1.4\text{ g}$; $t= 180\text{min}$; $V_{\text{sol}}=100\text{ml}$; $T= 298\text{K}$)	1

Lista de tabelas

Tabla 3. 1. Lista de materiales, equipos y sustancias utilizadas para el desarrollo del proceso experimental.....	45
Tabla 3. 2. Características del colorante Azul Brillante FCF y Tartrazina.....	46
Tabla 3. 3. Tamices normalizados por Humboldt U.S.A. Standard.....	47
Tabla 3. 4. Codificación de experimentos de efecto del pH en el proceso de adsorción de colorante Azul Brillante FCF y Tartrazina.....	51
Tabla 3. 5. Codificación de experimentos de dosis del adsorbente en el proceso de adsorción de Colorante Azul Brillante FCF y Tartrazina	52
Tabla 3. 6. Modelos cinéticos utilizados en el ajuste de datos experimentales obtenidos de la decoloración de Azul Brillante FCF y Tartrazina con cáscara de arroz.....	53
Tabla 3. 7. Ecuaciones isotérmicas utilizadas en el ajuste de datos experimentales obtenidos en la remoción de Azul Brillante FCF y Tartrazina sobre cáscara de arroz.	55
Tabla 3. 8. Modelos isotérmicos aplicados a sistema bicomponentes.....	56
Tabla 3. 9. Ecuaciones termodinámicas utilizadas para describir el proceso de adsorción	57
Tabla 3. 10. Lista de las diferentes Funciones de Error (Gimbert, Morin-Crini et al. 2008).....	58
Tabla 4. 1. Características espectrales de FTIR de cáscara de arroz antes y después de la adsorción de colorantes Azul Brillante FCF, Tartrazina y Mezcla	63
Tabla 4. 2. Parámetros de validación del método analítico para Azul Brillante FCF (AZ1).....	66
Tabla 4. 3. Parámetros de validación del método analítico para Tartrazina (AM5) .	67
Tabla 4. 4. Constantes cinéticas de adsorción de Azul Brillante FCF en cáscara de arroz.....	81
Tabla 4. 5. Funciones de error de los modelos cinéticos aplicados en el estudio de adsorción de colorante Azul Brillante FCF.....	84
Tabla 4. 6. Constantes cinéticas de adsorción de Tartrazina en cáscara de arroz.....	86
Tabla 4. 7. Funciones de error de los modelos cinéticos aplicados en el estudio de adsorción de colorante Tartrazina	88
Tabla 4. 8. Parámetros de las Isotermas de Adsorción en colorantes Azul Brillante FCF y Tartrazina	95

Tabla 4. 9. Funciones de errores aplicados a los modelos de las isothermas de ajuste a diferentes rangos de temperatura.	96
Tabla 4. 10. Parámetros termodinámicos para la adsorción del colorante Azul Brillante FCF y Tartrazina en cáscara de arroz.	101
Tabla 4. 11. Parámetros de las isothermas Langmuir Modificada, Extendida y Sips Extendida en sistemas multicomponentes	2

Lista de siglas

- ANVISA (Agencia Nacional de Vigilancia Sanitaria)
- ARE (Error relativo promedio)
- EABS (Suma de los errores absolutos)
- EDS (Espectrometría de dispersión de energía de rayos X)
- ERRSQ/SSE (Suma de Cuadrados de los errores)
- FAO (Food and Agriculture Organization)
- FDA (Food and Drug Administration)
- FT-IR (Espectrometría infrarroja por Transformadas de Fourier)
- HYBRID (Función de error fraccionario híbrido)
- INMETRO (Instituto Nacional de Metrología, Calidad y Tecnología)
- IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada)
- JECFA (Expert Committee on Food Additives)
- MPSD (Desviación estándar porcentual de Marquardt)
- OMS (Organización Mundial de la Salud),
- SEM (Microscopia Electrónica de Barrido)
- SINAGAP (Sistema de Información Nacional de Agricultura, Acuicultura y Pesca)

Índice

DEDICATORIA	III
AGRADECIMIENTOS	V
RESUMEN	VII
ABSTRACT	IX
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XIV
LISTA DE SIGLAS	XVII
ÍNDICE	XIX
1.INTRODUCCIÓN	2
2.REVISIÓN DE LA LITERATURA	6
2.1. Industria Alimentaria	6
2.2. Aditivos Alimentarios	7
2.3. Colorantes	7
2.3.1. Clasificación de Colorantes	8
2.4. Legislación	11
2.4.1 Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN-CODEX 192-2013.	13
2.5 Colorantes de Estudio	14
2.5.1 Amarillo Tartrazina	14
2.5.1.1 Toxicidad	14
2.5.2 Azul Brillante FCF	15
2.5.2.1 Toxicidad	16
2.6 Tecnologías Para El Tratamiento De Remoción De Color	17
2.6.1 Métodos Químicos	17
2.6.2. Métodos Físicos	19
2.6.3. Procesos Biológicos	21
2.7 Procesos De Adsorción	23
2.7.1 Cáscara de Arroz	23
2.8. Composición de la Cáscara de Arroz	24
2.8 Adsorción e Intercambio Iónico	25
2.8.1.1 Características de la adsorción e intercambio iónico	28
2.9 Estudio De Adsorción	29
2.10 . Equilibrio De Adsorción	30
2.10.1 Estudio de Isotermas por Monocomponentes	31
2.10.2 Estudio de Isotermas por Bicomponente	36
2.11 Cinética de Adsorción	37
2.11.1 Modelo Cinético de Adsorción de Pseudo Primer Orden	38
2.11.2 Modelo Cinético de Adsorción de Pseudo Segundo Orden	38
2.11.3 Ecuación de Elovich	39
2.11.4 Modelo de Bangham	40
2.11.5 Modelo de Difusión intra-partícula	41
2.12 Termodinámica De Adsorción	41
3. METODOLOGÍA	44
3.1. Absorbatos	45
3.2. Sorbente	46
3.3. Caracterización del material Adsorbente	47
3.3.1. Análisis Granulométrico	47
3.3.2. Determinación del punto de carga cero (pH_{zpc})	48

3.3.3.	Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR)	48
3.3.4.	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	48
3.4.	Estudio de Adsorción	48
3.4.1.	Método Analítico	48
3.4.2.	Validación del Método Analítico	49
3.5.	Efecto de los Diferentes parámetros de Adsorción.	50
3.5.1.	Estudio de pH	51
3.5.2.	Dosis del Adsorbente	51
3.5.3.	Cinética de Adsorción	53
3.5.4.	Isoterma de Adsorción	54
3.5.4.1.	Isotermas para Monocomponente	54
3.5.4.2.	Isotermas para Bicomponente	54
3.5.5.	Parámetros Termodinámicos	56
3.5.6.	Funciones de Error	57
4.	RESULTADOS E INTERPRETACIÓN	59
4.1.	Caracterización del Material Adsorbente	59
4.1.1.	Análisis Granulométrico	59
4.1.2.	Determinación del Punto de Carga Cero (pH_{zpc})	60
4.1.3.	Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	61
4.1.4.	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	64
4.2.	Estudio del proceso de Adsorción	66
4.2.1.	Validación del Método Analítico	66
4.2.2.	Estudio del pH	68
4.2.3.	Estudio de la dosis del Adsorbente	69
4.3.	Estudio cinético de adsorción	72
4.3.1.	Efecto del tiempo de contacto del Adsorbente	72
4.3.2.	Modelos cinéticos	74
4.3.3.	Isotermas de Adsorción	92
4.3.3.1.	Isotermas para Monocomponente	92
4.3.3.2.	Estudio Termodinámico	100
4.3.3.3.	Isotermas para Bicomponente	102
	CONCLUSION	107
	BIBLIOGRAFIA	108
	ANEXOS	114

1. Introducción

El crecimiento industrial ha generado que muchas empresas utilicen una gran variedad de colorantes químicos sintéticos, dichos aditivos son utilizados en productos alimenticios, teñido de telas, tratamiento de cuero. Dichas actividades generan un gran volumen de aguas residuales que pueden ser peligrosas, debido a efectos carcinógenos, mutágenos, teratogénicos y tóxicos para seres humanos, microorganismos y especies marinas.

Existen más de 100.000 tintes comercialmente disponibles con más de 800.000 toneladas de colorantes producidos anualmente de los cuales ~ 50% son azoicos (Greluk and Hubicki 2011). Aproximadamente 12% de los colorantes se pierden durante las operaciones de fabricación y procesamiento, mientras que el 20% se descarga de productos textiles e industrias asociadas (Chowdhury, Mishra et al. 2011).

De manera general las aguas residuales contienen concentraciones de tinte que van desde 10 hasta 200 mg.L⁻¹, debido a que la mayoría de pigmentos son solubles en agua e intrínsecamente muy visibles a bajas concentraciones <0.005 mg.L⁻¹ (Allen, McKay et al. 2004). Los tintes se caracterizan por ser de origen sintético, tener estructuras químicas complejas y alto peso molecular, por tanto, los efectos ambientales en torno a la disposición de dichos contaminantes en cuerpos de agua son variados. Los colorantes son contaminantes recalcitrantes que interfieren en la penetración de la luz, afectando el proceso de la fotosíntesis y la eliminación biológica de impurezas en el agua; además, son estables a la exposición de agentes oxidantes y resistentes a la digestión aeróbica. Estas propiedades complejas hacen que el colorante no sea degradable, lo que conduce a la aplicación de diversos tratamientos con el fin de disminuir su impacto en el entorno (Visa, Bogatu et al. 2010, Banerjee and Chattopadhyaya 2017).

Existen varias tecnologías de eliminación de colorantes subdivididas en métodos físicos, químicos y biológicos. Estas técnicas son numerosas e incluyen coagulación/floculación, oxidación química, filtración por membrana, degradación fotocatalítica y tratamiento biológico (Gimbert, Morin-Crini et al. 2008). Entre todas estas técnicas de eliminación la adsorción se ha convertido en una alternativa útil debido a su eficiencia, efectividad y bajo costo de operación.

La adsorción está definido como un proceso en el que un material se concentra en una superficie sólida desde su entorno líquido o gaseoso. En la actualidad existen una gran variedad de materiales naturales o subproductos de desechos utilizados como adsorbentes para la eliminación de color, en los que se encuentran la cáscara de arroz, cáscara de almendra, bagazo de caña de azúcar, cáscara de naranja, fibra de palma de aceite, cáscara de plátano, bambú, semilla de ciruela y cáscara de coco (Chowdhury, Mishra et al. 2011). Estos materiales tienden a ser una opción viable en los procesos de tratamiento por ser ecológicos y presentar alta disponibilidad y potencialidad en el medio, además de que cuentan con una extensa estructura de poro interno y área superficial.

La cáscara de arroz es uno de los residuos agrícolas de mayor cantidad (657.680 millones de toneladas por año (Armesto, Bahillo et al. 2002). El arroz se cultiva en más de 75 países, siendo la producción anual de la cáscara de arroz de aproximadamente 80 millones de toneladas; de los cuales, el 97% es generado por países en desarrollo. La cáscara de arroz representa el 20% del arroz entero; posee estructura granular, insolubilidad en agua y alta resistencia mecánica. Estructuralmente está constituida por 32% de celulosa, 21% de hemicelulosa, 21% de lignina, 20% de sílice y 3% de proteína bruta (Chuah, Jumariah et al. 2005), además de grupos funcionales tales como carboxilo, hidroxilo, amidogen; características que lo convierte en un material adsorbente eficaz.

Varios estudios sobre la capacidad de adsorción de la cáscara de arroz han sido reportados bajo condiciones óptimas (Chuah, Jumariah et al. 2005). La cáscara de arroz previamente molida, tamizada, lavada y llevada a 80°C de secado fue utilizada en 1992 por McKay para la eliminación de dos tintes básicos, safranina y azul de metileno; encontrándose una capacidad de 838 y 312 mg.g⁻¹ (G. McKay 1999). Así mismo este biomaterial de desecho agrícola ha sido estudiado como adsorbente de azul de metileno (Vadivelan and Kumar 2005) y para la eliminación de colorante ácido amarillo 36 (Malik 2003) cuyos resultados coincidieron con la efectividad de la cáscara de arroz como adsorbente en soluciones acuosas.

Otros estudios han modificado la composición química del arroz con la finalidad de aumentar su capacidad de adsorción. Chowdhury en el 2011 eliminó el colorante verde de malaquita por adsorción a través del tratamiento de la cáscara de arroz con hidróxido de sodio. (Chowdhury, Mishra et al. 2011). Por otra parte, la cáscara de arroz fue estudiada para el tratamiento de Rojo Directo 23 donde se obtuvo una eliminación máxima del colorante a las 72 horas de exposición. Para este estudio (Abdelwahab, El

Nemr et al. 2005) se utilizó cáscara de arroz sin tratamiento adicional y cáscara de arroz activada con ácido cítrico. Teniendo una capacidad máxima de $13\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

La industria de alimentos y bebidas en Ecuador representa el 38% de la industria manufacturera, teniendo una participación en el PIB de 6,1% en 2016 (además de una estimación de 6,7% para 2018). Por lo tanto, al ser una de las industrias de mayor producción nacional, tiende a generar grandes cantidades de desecho vertidos en aguas residuales. Este importante sector hace uso de aditivos alimentarios, regulados por la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN-CODEX 192:2013, entre los cuales destacan los colorantes sintéticos Azul Brillante FCF y Tartrazina.

El azul brillante FCF es un tinte trifenilmetano que presenta tres grupos de ácido sulfónico lo que lo hace altamente iónico y soluble en agua, usado en la industria alimenticia, textil y de cuero. Como aditivo alimentario ha sido prohibido en algunos países desarrollados debido a su severa toxicidad (Gupta, Mittal et al. 2006). A pesar de los efectos adversos y variedad de usos, las técnicas para eliminar dicho colorante del agua han sido limitadas, esto se le atribuye a la estructura química compleja que presenta este aditivo (Mittal 2006).

La Tartrazina es otro material colorante, derivado del alquitrán de hulla y perteneciente al grupo de colorantes de tipo azo ($\text{N}=\text{N}$). Es ampliamente utilizado en productos alimenticios como también en drogas y cosméticos (Banerjee and Chattopadhyaya 2017). Estos colorantes sintéticos presentan estructura molecular compleja y generalmente son resistentes a la luz, temperatura y agentes oxidantes, por lo que no es degradable. Posee alta solubilidad, lo que maximiza la posibilidad de encontrarse como contaminante en efluentes industriales (Mittal, Mittal et al. 2006).

Por otra parte, Ecuador es un importante productor de arroz. En el 2013, según datos reportados por Sistema de Información Nacional de Agricultura, Acuacultura y Pesca (SINAGAP 2015) la superficie sembrada con arroz fue de 414.096 hectáreas con una producción de 1515,836 toneladas, teniendo un aumento del 5% de la superficie para el año 2016. Este producto después de su procesamiento genera grandes cantidades de cáscara de arroz, cuyo subproducto no presenta tratamiento ni usos posteriores.

Este panorama, incidió a la evaluación de la cáscara de arroz como material adsorbente, haciendo uso de las características del residuo agrícola y la disponibilidad en el medio.

Conforme lo citado anteriormente, la presente investigación tuvo como Objetivo General:

- Estudiar el proceso de remoción de los colorantes sintéticos residuales provenientes de la industria alimentaria usando como material adsorbente la cáscara de arroz

Para cumplir con el objetivo general, se plantearon objetivos específicos descritos a continuación.

- Realizar una caracterización físico-química de la cáscara de arroz en el proceso de adsorción de colorantes sintéticos;
- Optimizar los parámetros dosis del adsorbente y pH del proceso de adsorción de los colorantes sintéticos en sistemas estáticos;
- Evaluar la cinética y el equilibrio del proceso de adsorción de los colorantes sintéticos en sistemas estáticos usando la cáscara de arroz;
- Aplicar modelos matemáticos que permitan analizar e interpretar los resultados experimentales del estudio cinético y de equilibrio del proceso de adsorción;
- Determinar los parámetros termodinámicos del proceso de adsorción de los colorantes sintéticos en sistemas estáticos usando la cáscara de arroz;
- Estudiar la remoción de los colorantes sintéticos en sistemas por bicomponentes usando la cáscara de arroz.

2. REVISIÓN DE LA LITERATURA

2.1. Industria Alimentaria

La industria alimentaria implementó a finales del siglo XIX, el uso de colorantes sintéticos para mejorar la visibilidad y estabilidad de los productos alimentarios; pero las cuestiones relacionadas con la toxicidad, han generado la implementación de normativas que ejercen control sobre el uso y cantidad de dichos aditivos en alimentos. Por tanto, organismos como JECFA (Expert Committee on Food Additives) en colaboración con la FAO (Food and Agriculture Organization) y la OMS (Organización Mundial de la Salud), supervisan de manera rigurosa, exhaustiva y constante el uso de aditivos, con el fin de asegurar la inocuidad de los alimentos y el bienestar de sus consumidores.

Los tintes de origen sintético son ampliamente utilizados, no sólo por su estabilidad, sino por su bajo costo en comparación con los de origen natural. Los colorantes sintéticos están divididos en varios grupos (Salcedo 1997), de los cuales los colorantes azoicos constituyen el 65% de tintes artificiales empleados en la industria alimentaria. En los últimos años los colorantes de grupo azo han sido altamente regulados, esto se debe a las características de sus constituyentes (N=N), así como su vinculación a problemas de neurotoxicidad, genotoxicidad y carcinogenicidad que los constituyen como peligrosos (Yamjala, Nainar et al. 2016).

En Ecuador la industria de alimentos representa la principal actividad manufactura, cuya denominación se debe a las tasas positivas registradas en el año 2008 hasta 2015, que indican una evolución creciente del sector alimenticio. Estos resultados han permitido que dicho sector tenga una participación de 6.8% en el PIB (Producto Interno Bruto) total. Dentro de la industria alimenticia las principales producciones están representadas por la industria de productos cárnicos y bebidas con un 22% y 26% respectivamente, seguidas de la elaboración de aceites y grasas (9%) y lácteos (9%) (Dominic Burgos 2017).

La normativa que regula el uso de aditivos alimentarios en el Ecuador es la NORMA TÉCNICA ECUATORIANA NTE INEN-CODEX 192:2013.

2.2. Aditivos Alimentarios

Según el Codex Alimentario se entiende como *aditivo alimentario* “cualquier sustancia independiente de su valor nutritivo, cuya adición intencionada al alimento modifique sus características organolépticas con fines tecnológicos en cantidades controladas”.

La Norma General del Codex para los Aditivos Alimentarios establece criterios y exigencias en cuanto, al uso de aditivos en alimentos. Esta normativa proporciona una lista de los diferentes aditivos utilizados en cada alimento, así como también las dosis máximas permisibles; designándoles un número precedido por la letra E.

A continuación se detallan los aditivos presentes en la legislación:

- Colorantes.
- Conservantes.
- Antioxidantes y reguladores del pH.
- Agentes que actúan sobre la textura (estabilizantes, espesantes, gelificantes y emulsionantes).
- Correctores de la acidez y sustancias minerales.
- Potenciadores del sabor.
- Otros aditivos (agentes de recubrimiento, gases de envasado y edulcorantes).
- Enzimas.
- Almidones modificados

2.3. Colorantes

Los colorantes desempeñan una función importante dentro de la industria alimentaria, debido al aporte estético que proporciona al alimento, otorgándole la apariencia física necesaria para satisfacer las expectativas del consumidor; siendo la primera cualidad sensorial que influye en la elección de los alimentos.

Colorante es una denominación a la sustancia que añade o devuelve el aspecto original de los alimentos (Anchia, Aldaz et al. 2003), el cual ha sido modificado durante los procesos de elaboración y conservación.

2.3.1. Clasificación de Colorantes

Los colorantes se pueden clasificar de acuerdo a su origen en naturales o sintéticos; de acuerdo al REGLAMENTO (UE) No 1129/2011 de la legislación Europea detallan un total de 40 colorantes, de los cuales para uso alimentario se identifican entre 15 y 16 colorantes naturales y sintéticos, respectivamente.

2.3.1.1. Colorantes naturales

Como su nombre lo indica su color se obtiene a partir de vegetales, animales y minerales. Su uso es limitado frente a colorantes de origen sintético debido al bajo poder de tinción y su inestabilidad frente a factores externos (pH, temperatura, humedad, irradiación, etc.) que aumentan los costos de producción.

2.3.1.2. Colorantes sintéticos

En 1856, William Henry Perkin desarrolló el primer tinte sintético, en su búsqueda de sintetizar la quitina para tratamiento contra malaria; siendo el pionero de una nueva industria, la química.

A pesar de la tendencia de la sociedad por lo natural, la consistencia de los colorantes sintéticos es una de las razones por la que su uso persiste. Considerando otras ventajas como:

- Alto poder de coloración, requiriendo menor cantidad para el efecto de tinción.
- Amplia gama de colores.
- Estabilidad frente a factores fisicoquímicos (luz, pH, temperatura).

A pesar de las ventajas, existen evidencias toxicológicas considerables, por lo que sus dosis de empleo están siendo restringidas. Los colorantes sintéticos comenzaron a reemplazar a los colorantes naturales a fines del siglo XV y en 1909 veintiún productos químicos sintéticos fueron reconocidos para su uso. En EE.UU se usaron cerca de 80 colorantes para los procesos de tinción, debido a que no existían políticas que regularan su aplicabilidad.

La toxicidad de estos agentes sintéticos se constató antes de ser usados en alimentos, siendo este parámetro el determinante para la reducción constante de aditivos alimentarios.

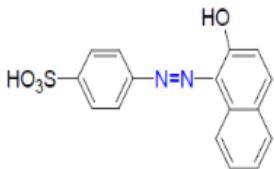
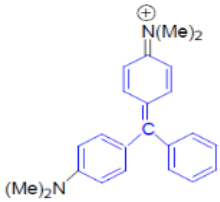
A continuación se muestra la cronología de los colorantes sintéticos a través de los años:

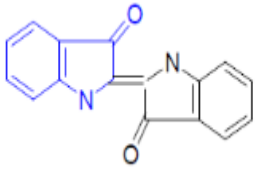
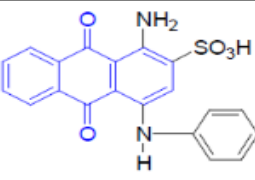
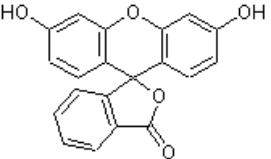
Tabla 2. 1 Cronología de Colorantes Sintéticos (Takayuki Shibamoto 2009):

Año	Colorante
1916	Tartrazina
1918	Amarillo AB & OB
1922	Verde Guinea
1927	Verde Rápido FCF
1929	Ponceau SX
1929	Amarillo Crepúsculo
1929	Azul Brillante
1950	Violeta No. 1
1966	Naranja B
1971	FD&C Rojo No. 40

Estas sustancias presentan en su estructura grupos cromóforos (chroma= color; phoron=portador), que en griego significan que “*llevan color*”, es decir, son responsables de la coloración; por lo tanto atendiendo a su estructura química se clasifican de la siguiente manera:

Tabla 2. 2 Principales grupos de colorantes de acuerdo a su grupo cromóforo (Salcedo 1997)

FAMILIA	GRUPO CROMÓFORO	GAMA DE COLORES
Azoicos	 <p>Naranja A-1</p>	Amarillo, naranja, rojo y marrón
Triarilmetano		Naranja- Violeta

Verde de Malaquita		
Indólicos		Azul- Violeta
Índigo		
Antraquinonas		Amarillo- Violeta
Azul brillante		
Xanteno		Amarillos Fluorescentes, rosa o azul
Ácido Amarillo 73		

Estos grupos sintéticos son solubles al agua debido a la presencia de al menos un grupo ácido formador de sal; el más común es el grupo sulfónico, seguido del grupo carboxílico que también tiene dicha capacidad. Los colorantes se utilizan como sales sódicas teniendo la denominación de colorantes aniónicos (Salcedo 1997). En cambio aquel que presenta en su estructura grupos básicos como aminas, metilamina o trimetilamina, se los conoce como colorantes catiónicos.

2.3.1.3. Colorantes Azo

Los colorantes azoicos constituyen el grupo más extenso de los colorantes sintéticos. Presentan una gama de colores que van desde el rojo anaranjado y amarillo. Tienen como característica común la presencia de un grupo azo enlazado a anillos aromáticos. El grupo N=N no es la única propiedad que los identifican, puesto que, dichos colorantes presentan grupos auxocromos que pueden contener grupo básico $-NH_2$, grupo ácido, ácido sulfónico o ambos (Macy 1992). Se obtienen por síntesis química no existiendo en la naturaleza, razón por la que resultan agresivos y peligrosos para la salud.

En la industria alimentaria, los colorantes utilizados son de carácter ácido (poseen grupos sulfónicos) capaces de teñir fibras naturales cuando se encuentran en disolución ácida, siendo identificados y cuantificados a través de métodos espectrofotométricos o cromatográficos.

2.3.1.4. Colorantes Trifenilmetano

Son sustancias complejas $(C_6H_5)_3CH$, presentan una mayor resistencia a la oxidación química, y son decolorados al exponerse a radiaciones ultravioleta. Se encuentran divididos en dos categorías: colorantes básicos ($-NH_2$) y colorantes ácidos (grupos de ácido sulfónicos) (Klages 1968).

2.4. Legislación

Existen organismos internacionales que desarrollan normativas para el uso de aditivos en alimentos, en base a criterios que certifican la inocuidad de cada colorante artificial; tales como el Comité del Codex Alimentario, la FAO (Food and Agriculture Organization), OMS (Organización Mundial de la Salud), estos criterios se obtienen a través de estudios que fijan la Ingesta Diaria Admisible (IDA) en la dieta de la población. Para la Unión Europea las autoridades que rigen el uso de aditivos alimentarios es la EFSA y para EE.UU está Food and Drug Administration (FDA); por ende, cada país dispone de normativas que en muchos casos difieren con las legislaciones interpuestas en otros países.

En Estados Unidos los colores certificados se dividen en tres grupos: colorantes FD&C, permitido su uso en alimentos, drogas y cosméticos; D&C, colorantes legales en drogas y cosméticos; y D&C externo que son colorantes permitidos en drogas y cosméticos para uso externo. Así mismo la FDA clasifica los colorantes permitidos en dos categorías: colorantes certificados (origen sintético), y colorantes libre de certificación (origen natural).

De acuerdo a Summary of Color Additives for Use in the United States in Foods, Drugs, Cosmetics, and Medical Devices Part 74, Subpart A, son nueve el número de colorantes legalmente permitidos, los cuales se detallados a continuación:

Tabla 2. 3 Aditivos de color aprobados para su uso en alimentos para humanos (FDA U.S. FOOD & DRUG)

Colorante sintético	EEC#	Año de aprobación	Uso y restricciones
FD&C Azul No. 1	E133	1969	Alimentos en general.
		1993	Se agregó la especificación Mn.
FD&C Azul No. 2	E132	1987	Alimentos en general.
FD&C Verde No. 3	----	1982	Alimentos en general.
Naranja B	----	1966	Cubiertas o superficies de diferentes salchichas. NOTE: No superar 150ppm (peso)
Rojo Cítrico No. 2	----	1963	Cáscaras de naranjas no destinadas o utilizadas para el procesamiento
FD&C Rojo No. 3	E127	1969	Alimentos en general
FD&C Rojo No. 40	E129	1971	Alimentos en general
FD&C Amarillo No. 5	E102	1969	Alimentos en general
FD&C Amarillo No. 6	E110	1986	Alimentos en general.

En la Unión Europea, el uso de aditivos alimentarios están incluidos en el REGLAMENTO (UE) No 1129/2011 DE LA COMISIÓN de 11 de noviembre de 2011 por el que se modifica el anexo II del Reglamento (CE) No 1333/2008 cuyos valores máximos permitidos en productos alimenticios están especificados en los anexos de la Directa del Consejo 94/36/CE, siendo 17 el número de colorantes artificiales permitidos. Recientemente la Unión Europea determinó que aquellos alimentos y bebidas que contenga colorantes azo en su composición deben ser etiquetados con la advertencia de que su consumo puede afectar la salud de los niños. Los colorantes que se encuentran en esta lista son: Tartrazina (E102), Amarillo Ocaso FCF (E110), Azorrubina o Carmoisina (E122), Amaranto (E123), Ponceau 4R (E124), Rojo Allura (E129), Negro Brillante (E151), Pardo FK (E154), Pardo HT (E155) y Litolrubina BK (E180)(Morcillo 2016). En Japón, según la legislación son once el número de colorantes permitidos, difiriendo con Noruega y Suecia que prohíben cualquier colorante artificial en alimentos.

2.4.1 Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN-CODEX 192-2013.

En Ecuador la norma NTE INEN-CODEX STAN 192-1995 es una adopción modificada (de la versión en español) de la norma internacional CODEX STAN 192-1995 NORMA GENERAL DEL CODEX PARA LOS ADITIVOS ALIMENTARIOS Adoptado en 1995. Revisión 1997, 1999, 2001, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012. El comité responsable es el Comité Interno del INEN. Esta norma reemplaza a la NTE INEN 2074:2011 (Segunda revisión) Aditivos alimentarios permitidos para consumo humano. Dicho Reglamento dispone de siete colorantes sintéticos autorizados como son: Amarillo Ocaso FCF E110, Azul Brillante FCF E133, Eritrosina E127, Ponceau 4R (Rojo de Cochinilla A) E124, Rojo Allura AC E129, Indigotina (Carmín De Índigo) E132, Carmines E120. Dichos colorantes están tabulados en el CUADRO 1 de Disposiciones sobre Aditivos Alimentarios de la normativa vigente, donde se detallan una IDA numérica, las categorías de los alimentos, dosis máximas permitidas para cada alimento y año de adopción.

De acuerdo a disposiciones de la Normativa, aquellos aditivos que no se encuentren listados en la NTE INEN CODEX STAN 192-1995 se permitirá siempre que, de forma documentada, se demuestre su autorización de uso en:

1. CFR 21 (Food and Drugs Administration) CHAPTER I—FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES SUBCHAPTER B—FOOD FOR HUMAN CONSUMPTION Part (170, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 181, 182, 184, 186).
2. Directivas de la Unión Europea sobre aditivos alimentarios REGLAMENTO (CE) N o 1333/2008 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 16 de diciembre de 2008 sobre aditivos alimentarios

Este caso uno de los colorantes objeto de estudio (Amarillo No. 5 FCF o Tartrazina) no se encuentra establecido en la Normativa Ecuatoriana, pero de acuerdo a este apartado, dicho colorante sintético está vigente en los Reglamentos Internacionales descritos anteriormente; por ende, las disposiciones sobre su uso en alimentos se tomarán en cuenta conforme a lo establecido en dichas legislaciones

2.5 Colorantes de Estudio

2.5.1 Amarillo Tartrazina

La tartrazina es un colorante azoico, de color amarillo usado como aditivo alimentario desde 1916. Conocido también como Amarillo 5, Food Yellow 4. Ha sido uno de los colorantes más estudiados debido a implicaciones generadas por efectos adversos a la salud; dichos estudios no han podido concluir que exista una relación enfermedad-consumo, pero se han manifestado cambios positivos en el historial clínico de los pacientes al llevar una dieta libre de colorantes (Anchia, Aldaz et al. 2003). La Tartrazina consiste fundamentalmente en 5-hidroxi-1-(4-sulfonatofenil)-4-(4-sulfonatofenilazo)-H-pirazol-3-carboxilato trisódico ($C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$, peso molecular 534.356 g/mol)(Takayuki Shibamoto 2009). Este aditivo se emplea en productos de pescados, conservas de vegetales, snacks, zumos, refrescos, gaseosas, golosinas, mostazas, etc.

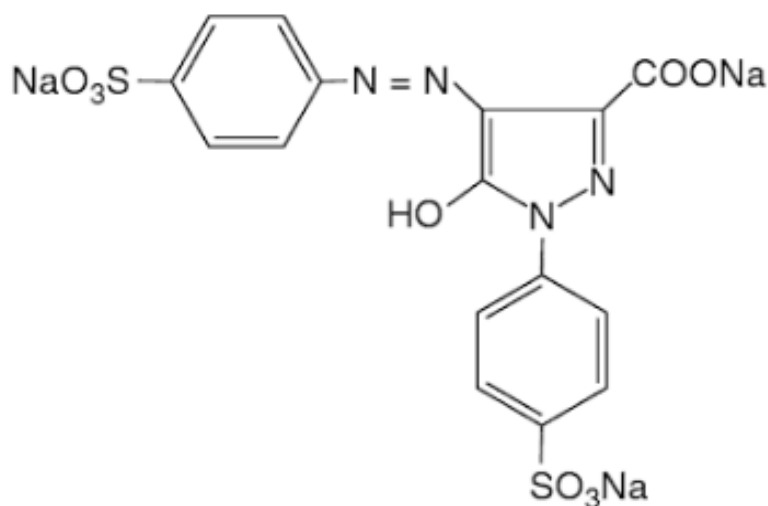


Figura 2. 1. Estructura Tartrazina (Mittal, Mittal et al. 2006)

2.5.1.1 Toxicidad

La tartrazina se utiliza en una gran variedad de productos alimenticios, presenta una alta solubilidad en cuerpos de agua, lo que favorece su detección como contaminante en efluentes industriales. Este aditivo alimentario es considerado altamente tóxico en humanos, por lo que ha sido implicado en reacciones alérgicas, problemas de conducta e

hiperactividad. También puede causar asma, migrañas, cáncer de tiroides y lupus (Mittal, Mittal et al. 2006).

Con la finalidad de detectar los efectos adversos que puede ocasionar el consumo de tartrazina, se han realizado diferentes estudios. La dosis media oral aguda de tartrazina en ratones es de 12.17 g/kg. Animales como perros han recibido en su dieta diaria una dosis del 2% de tartrazina por dos años, sin efectos adversos. Incidencias tumorales no fueron registradas en ratas al ingerir por dos años el 5% de dicho colorante sintético.

La sensibilidad humana ante el consumo de tartrazina ha sido reportada con una frecuencia que ocurre en 1/1000 personas; esta sensibilidad ha sido evaluada en dosis de 0.1 a 10 mg de tartrazina donde se han reportado síntomas alérgicos (Takayuki Shibamoto 2009).

La combinación de colorantes es muy utilizada en la fabricación de alimentos. En el 2006 la Administración de Alimentos y Medicamentos de Corea informó que combinaciones tartrazina/azul brillante/1000 veces más alta que la ingesta diaria promedio provocó que el número de células generadas en el hipocampo del ratón disminuyeran, por lo tanto, la combinación de dichos colores en alimentos pueden afectar negativamente el desarrollo de la neurogénesis del hipocampo en humanos.

La característica hidrosoluble de colorantes sintéticos por la presencia de grupos polares (COOH, SO₃H) en su estructura permitió considerarlos de baja toxicidad, ya que dicha propiedad permite la rápida eliminación del organismo. Sin embargo la estructura química de los colorantes azoicos, ha generado preocupación debido a la formación de aminas aromáticas durante la ruptura de la doble unión azo (N=N) (Gosetti, Gianotti et al. 2005).

2.5.2 Azul Brillante FCF

Pertenece al segundo grupo de colorantes sintéticos (trifenilmetano) de grado alimentario, nombrado según la IUPAC como α -(4-N-etil-3-sulfonato-bencilamino) fenil)- α -(4-N-etil-3-sulfonatobencilamino)-ciclohexano-2,5-dienilideno)-tolueno-2-sulfonato disódico (C₃₇H₃₄N₂Na₂O₉S₃, peso molecular 792.844 g/mol) Utilizado como tinte en la industria textil y cuero en países donde está prohibido su utilización. Es un aditivo alimentario común en productos lácteos, bebidas, productos de pastelería, confitería, jarabes y conservas. Azul Brillante FCF es también conocido como FD&C Azul #1, food blue 2

(Gupta, Mittal et al. 2006). Presenta una alta solubilidad en agua debido a tres ácidos sulfónicos presentes en su estructura, así como propiedades aniónicas.

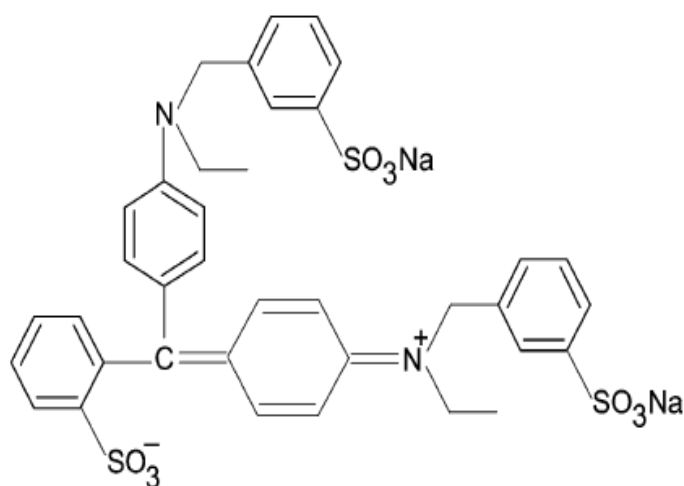


Figura 2. 2. Estructura Azul Brillante FCF (Mittal 2006)

2.5.2.1 Toxicidad

El colorante azul brillante FCF ha sido expuesto a estudios de toxicidad/carcinogenicidad con ratas y perros, en el que el tinte ha suministrado por diferentes vías (inyecciones, cápsulas, oral) las cuales han sido expuestas a concentraciones dietéticas variadas, donde expertos han concluido no existir cambios significativos durante el tiempo de evaluación; por tanto el aditivo no causa estragos al ser metabolizados a bajas concentraciones. (Borzelleca, Depukat et al. 1990). Se han realizado estudios de genotoxicidad en ratas y conejos indicando que el compuesto sintético FD&C No. 1 no modifica la estructura cromosómica de las especies. Estos experimentos han demostrado que el colorante no era tóxico, sin embargo se evaluaron en animales sanos.

Según información (J.P. Maloney 2000) los colorantes alimentarios artificiales inhiben fosforilación oxidativa mitocondrial y transformación de energía mediante el bloqueo de la generación de ATP. Por ende, este tinte sintético ha sido prohibido en algunos países como aditivo alimentario, debido a estudios recientes que afirman su severa toxicidad, especialmente en niños. En humanos incluye trastornos cancerígenos, reproductivos y neurológicos; este tinte presenta severas alergias como erupciones, hinchazón y problemas respiratorios que pueden producir asma (Gupta, Mittal et al. 2006).

2.6 Tecnologías Para El Tratamiento De Remoción De Color

Los colorantes sintéticos son ampliamente utilizados en industrias alimenticias, textiles, de cuero y papel. El desarrollo de dichas industrias ha permitido que generen grandes volúmenes de desechos que son descargados a cuerpos de agua, causando una problemática para la salud humana y medio ambiente debido a que por su compleja estructura química son resistentes a la luz, calor y agentes de oxidación (K, S et al. 2006).

Con el paso del tiempo se han desarrollado diferentes tecnologías encaminadas a la eliminación de colorantes en las aguas residuales, las cuales han sido distribuidas en tres categorías: químicos, físicos y biológicos. (Gimbert, Morin-Crini et al. 2008).

2.6.1 Métodos Químicos

- **Procesos Oxidativos**

Es el método más utilizado en los procesos de decoloración química, debido a su simple aplicación. El principal agente oxidante es, por lo general, el Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2), este agente debe ser activado, por ejemplo, con luz ultravioleta. La oxidación química permite la eliminación del colorante en el efluente, como resultado de la rotura del anillo aromático de las moléculas del colorante (Raghavacharya 1997).

- **H_2O_2 – Fe(II) sales (Reactivo de Fenton)**

El reactivo de Fenton en un medio químico adecuado para tratar sustancias tóxicas presentes en aguas residuales que inhiben la acción de agentes biológicos. La separación química utiliza la acción de la sorción o unión para eliminar colorantes disueltos en aguas residuales, siendo eficiente para decolorar tintes solubles e insolubles. Las ventajas de este proceso incluyen reducción de DQO, eliminación de color y reducción de la toxicidad; además el proceso de Fenton es el reactivo preferido para la decoloración en aguas residuales debido a que funciona a altas concentraciones y bajo pH inicial (Y. Anjaneyulu 2005). Sin embargo, la floculación del reactivo con las moléculas del tinte, resultan una desventaja del método. El rendimiento depende de la formación final del flóculo y de la calidad de asentamiento, pero en ocasiones los colorantes pueden no

coagularse (catiónicos) o presentar problemas (colorantes ácidos) que originan un floculo de mala calidad y con resultados mediocres; por lo que se desarrolló un proceso de reciclaje de lodos (Raghavacharya 1997).

- **Ozonización**

El ozono es un buen agente oxidante debido a su alta inestabilidad (potencial de oxidación 2.07), en comparación con cloro (1.36) y H_2O_2 (1.78). La oxidación por ozono es capaz de degradar hidrocarburos clorados, fenoles pesticidas e hidrocarburos aromáticos (Lin and Lin 1993). La ventaja de la ozonización es que es aplicable en estado gaseoso y, por lo tanto, impide el aumento en volumen de aguas residuales y lodo; muestra preferencia en colorantes de doble enlace (grupos cromóforos)(Peralta-Zamora, Kunz et al. 1999) que al descomponerse pueden presentar propiedades genotóxicas y carcinógenas, que junto a un método físico puede prevenirse. Las desventajas son su elevado costo de tratamiento y su corta vida media (20 min).

- **Hipoclorito de sodio (NaOCl)**

Este método ataca al grupo amino de la molécula del colorante por Cl^+ que inicia y acelera la división de enlaces azoicos. Pese a que a mayor concentración de cloro los niveles de decoloración aumentan, su uso es restringido; esto se debe a la presencia de aminas aromáticas cancerígenas y tóxicas y a los efectos negativos post-tratamiento durante su liberación.(Robinson, McMullan et al. 2001).

- **Oxidación Electroquímica**

El tratamiento electroquímico es considerado como uno de los procesos más eficientes y económicos para la eliminación de contaminantes en aguas residuales. El tratamiento requiere de equipos y controles de operación simples que evitan la presencia de productos intermedios, estos procesos requieren de bajas temperaturas, por lo que no requieren de ningún compuesto químico en especial (Kim, Park et al. 2002). El principal agente oxidante es el ion hipoclorito o hipocloroso producido de forma natural. Los metabolitos de degradación generalmente no son peligrosos, por lo que es seguro su descarga a los canales de agua después de su tratamiento.

- **Oxidación Fotoquímica**

Degrada las moléculas del colorante con luz UV en presencia de H_2O_2 , la cual permite activar productos químicos, aumentar la velocidad de degradación, pH, estructura del

tinte. Puede formar productos intermedios como haluros, aldehídos orgánicos, metales, ácidos orgánicos e inorgánicos (Yq, Wyatt Li et al. 1998).

- **Coagulación y Precipitación**

Las sales metálicas hidrolizadas de hierro y aluminio son comúnmente utilizadas como coagulantes formadores de agregados en aguas residuales capaces de eliminar colorantes y otros compuestos en suspensión. El costo elevado de los productos químicos utilizados en la precipitación, ajuste de pH, la eliminación de lodos y la alta concentración de cationes residuales en el sobrenadante son algunas de las limitaciones del proceso, pese a que el tiempo de retención es relativamente corto.

- **Cucurbituril**

Es un polímero cíclico compuesto de glycoluril y formaldehído, llamado así porque su estructura tiene la forma de una calabaza. El uril indica que un monómero de urea pertenece al compuesto. Buschmann (1992) demostró su capacidad de degradación frente a colorantes textiles, cuyo mecanismo es atribuido a que forma complejos huéspedes con compuestos aromáticos. Para ser industrialmente factible se debe incorporar a este método filtros de sorción de lecho fijo (Karcher, Kornmüller et al. 1999), lo que lo vuelve económicamente no viable.

- **Destrucción Electroquímica**

Este proceso no requiere de productos químicos, además de no existir acumulación de lodos. Los metabolitos de degradación originados en el tratamiento no son peligrosos por lo que su descarga en efluentes de agua no produce efectos negativos. El costo de electricidad es comparable al precio de los productos químicos (Robinson, McMullan et al. 2001).

2.6.2. Métodos Físicos

- **Adsorción**

La tecnología de adsorción es considerada como una de las técnicas más efectivas en el tratamiento de aguas residuales. Actualmente existen estudios encaminados en su aplicación debido a que es un método rentable y económicamente viable. La eliminación de color es el resultado de dos mecanismos: adsorción e intercambio iónico (Slokar and Majcen Le Marechal 1998). Su estudio está condicionado por factores fisicoquímicos

como la interacción colorante-sorbente, área superficial del sorbente, tamaño de partícula, temperatura, pH y tiempo de contacto (N. V. Ravi Kumar, Rajakala Sridhari et al. 1998).

- **Carbón activado**

Este es el método más utilizado para la eliminación de colorantes por adsorción. Es efectivo para la reducción de colorantes catiónicos, mordientes y ácidos; y en menor medida para colorantes dispersos, directos y reactivos (Raghavacharya 1997). El rendimiento de este método depende del tipo de carbono utilizado y de las características de las aguas residuales; este proceso puede ser adecuado para ciertos desechos e ineficientes para otros. El carbono activado es costoso y su reactivación produce una pérdida del sorbente del $10\pm 15\%$

- **Turba**

Es un material orgánico, cuya estructura celular la convierte en una opción ideal para adsorber compuestos orgánicos polares de colorantes en efluentes. La turba no requiere ser activada como el carbón, por lo que su costo es menor; sin embargo estudios de (Konduru and Viraraghavan 1996) demostraron que el adsorbente es menos efectivo en comparación con el carbón activado.

- **Astillas de Madera**

Presentan una buena capacidad de adsorción para colorantes ácidos (Nigam, Armour et al. 2000); sin embargo requieren mayor tiempo de contacto debido a la dureza del sorbente.

- **Intercambio iónico**

Los sistemas de tratamiento iónico no han sido ampliamente utilizados debido a desajustes con los intercambiadores que no pueden acomodar una extensa gama de tintes, teniendo un rendimiento deficiente al entrar en contacto con otros aditivos en aguas residuales; esta afirmación difiere con (Slokar YM & Son JH 2001) que presentó un tratamiento exitoso. La desventaja es su alto costo de operación.

- **Irradiación**

Este tratamiento requiere de grandes cantidades de oxígeno disuelto para que las sustancias orgánicas sean degradadas por radiación. El oxígeno disuelto se consume rápidamente, por lo que se requiere de una dosis constante y adecuada, siendo costosa su

aplicación. Para el desarrollo de este método se utilizan rayos gamma, haz de electrones o catalizador (TiO_2) capaces de eliminar una amplia gama de contaminantes (Y. Anjaneyulu 2005).

- **Filtración de Membrana**

Este tratamiento permite aclarar, concentrar y separar de forma continua los colorantes del efluente. El problema en su utilización radica en la eliminación del residuo concentrado que puede generar alto costo de mantenimiento o cambio de membrana por obstrucción.

- **Otros materiales**

El uso de residuos como arcilla, maíz, cáscara de coco, cáscara de arroz, etc. es ventajoso, debido a la disponibilidad, bajo costo de aplicación, buena capacidad de adsorción; que los convierte en una opción atractiva para la eliminación de colorantes.

2.6.3. Procesos Biológicos

Los colorantes no son biológicamente degradables ya que los microorganismos no utilizan los constituyentes de color como fuente de alimento. La mayoría de estudios a nivel de laboratorio utilizan oxígeno molecular como reductor de aceptor durante el proceso de respiración, sin embargo estas condiciones no son muy frecuentes. Los microorganismos sobreviven a estos ambientes hipóxicos usando sulfatos, nitratos y dióxido de carbono, etc. Estudios de degradación biológica de colorantes azo en aguas residuales propusieron dos fases: una anaerobia para la ruptura de los enlaces azo seguida de la fase aerobia para la mineralización de las aminas producto de la primera fase (Cobos-Becerra and Gonzalez-Martinez 2010).

- **Decoloración por Hongos**

Dos hongos *Bandromycete Phanerochaete chrysosporium* y *Tinctoporia sp* fueron utilizados en 1980 para decolorar tintes (Eaton D 1980). El mecanismo por el cual es eliminado color en hongos es por la presencia de peroxidasa de lignina, peroxidasa dependiente de Mn o una enzima lacasa (Michel, Dass et al. 1991). La actividad de la ligninasa está estimulada por el alcohol veratrilo, por lo cual se produce la decoloración (Pazarlioglu, Ozturk Urek et al. 2005).

Se han realizado aislamientos de cepas de hongos, para mejorar las técnicas de decoloración en aguas residuales, a través de procedimientos de enriquecimientos (Mou, Lim et al. 1991); así mismo se han examinado biomásas de hongos que han alcanzado porcentajes de reducción alentadores a tiempos relativamente cortos utilizando hongos de la clase de *Aspergillus niger* y *Rhizomucor pusillus* (Brian van Driessel February 2002) en diferentes tipos de tintes. La biomasa residual de hongos permite eliminar el 90% de color, esto es resultado tanto de la adsorción como de la degradación enzimática (Aitor, Sílvia et al. 2001).

- **Decoloración con algas**

Existen estudios limitados sobre el uso de algas en procesos de decoloración. El primer trabajo fue reportado en 1978 donde se hizo uso de algas puras y mixtas, después de tres meses de contacto se reportó una remoción del 50-70%. La eliminación de color por algas se acreditó a tres mecanismos intrínsecamente diferentes como utilización asimilativa de cromóforos para la producción de biomasa de algas, transformación de CO₂ y H₂O para decolorar moléculas y adsorción de cromóforos en la biomasa de algas.

Algas como *Chlorella* y *Oscillatoria* fueron capaces de degradar colorantes azoicos, aminas aromáticas (originadas de la ruptura N=N) transformándolas en compuestos más simples, e incluso utilizando como fuente de carbono y nitrógeno (Banat, Nigam et al. 1996).

- **Decoloración por bacterias**

Los estudios para aislar cultivos bacterianos comenzaron en la década de 1970 con *Bacillus subtilis*, *Aeromonas hydrophila* y *Bacillus cereus* (Y. Anjaneyulu 2005). Se han demostrado que los cultivos mixtos de bacterias decoloran el grupo cromóforo ligado a la molécula diazo del colorante. Existen reportes de decoloración de rojo congo y negro directo 38 que se llevaron a cabo utilizando *E. coli* y *Pseudomonas* sp., expuestas a condiciones anaerobias, aerobias y microaerofílicas (Işik and Sponza 2003).

Recientemente (Cui, Li et al. 2014) aislaron y caracterizaron la cepa de *Klebsiella* sp. Y3 capaz de remover colorantes azoicos en condiciones anaerobias. Los resultados indicaron que la cepa que actuó frente al colorante rojo de metilo presentó un alto potencial de degradación e incluso a elevadas concentraciones.

2.7 Procesos De Adsorción

Entre todas las tecnologías de tratamientos propuestos, los procesos de adsorción con sorbentes resultan ser los más eficientes para tratar efluentes de aguas contaminadas por colorantes. La adsorción ha demostrado ser un proceso alternativo económico, de fácil disponibilidad, simplicidad de diseño, alta eficacia y facilidad de operación.

El uso de residuos agrícolas como material adsorbente ha generado gran interés, por ello se han estudiado diferentes materiales como cáscaras (arroz, coco, naranja, granada, cebada), bagazo, tusas de maíz; tallos (maíz, arroz, trigo, sorgo); orientadas en sustituir el uso de carbón activado, debido a su alto costo, buscando sorbentes alternativos con alta capacidad de adsorción.

2.7.1 Cáscara de Arroz

El arroz es el cultivo más extenso del Ecuador, ya que ocupa más de la tercera parte de la superficie de productos transitorios del país.; por tanto, la cáscara de arroz (figura generada como subproducto representa un residuo agrícola ampliamente disponible. La producción anual de cáscara en todo el mundo es de aproximadamente 80 millones de toneladas. En 1997 solo en China, se generó alrededor de 54 millones de toneladas y en 1999 España generó 618.000 toneladas de dicho residuo agrícola (Armesto, Bahillo et al. 2002). En Ecuador en el 2013 la superficie sembrada con arroz fue de 414.096 hectáreas con una producción de 1515,836 toneladas, teniendo un aumento del 5% de la superficie para el año 2016 según datos reportados por Sistema de Información Nacional de Agricultura, Acuacultura y Pesca (SINAGAP 2015). La eliminación de este producto sólido ha generado un gran desafío; por ende, una de las propuestas es la utilización comercial de la cáscara de arroz. Otra alternativa ha sido la utilización como adsorbente para tratamientos de aguas contaminadas por colorantes (Duraisamy, M Kiruthiga et al. 2015); esta tendencia tecnológica hacia la utilización de desechos para procesos de regeneración le atribuye valor agregado.

G. Mckay et al. (G. McKay 1999) evaluaron la capacidad de adsorción de este subproducto agrícola en colorantes de safranina y azul de metileno; así mismo Abdelwahab et al. (Abdelwahab, El Nemr et al. 2005) revelaron la efectividad de la

cáscara de arroz para la eliminación de colorantes Direct Red 23 en solución acuosa, presentando como resultado una eliminación máxima del tinte. La adsorción depende de parámetros, tales como la concentración inicial del colorante, pH, dosis del adsorbente, velocidad de agitación, tiempo de contacto y temperatura.

Merly Álvarez et al. (Merly Álvarez Herazo 2011) y Shamik Chowdhury et al. (Chowdhury, Mishra et al. 2011) demostraron que la cáscara de arroz como adsorbente presenta una alta capacidad para remover colorantes como rojo básico y verde de malaquita, respectivamente. Actualmente este material agrícola está siendo evaluado como adsorbente para una amplia gama de colorantes en solución acuosa.

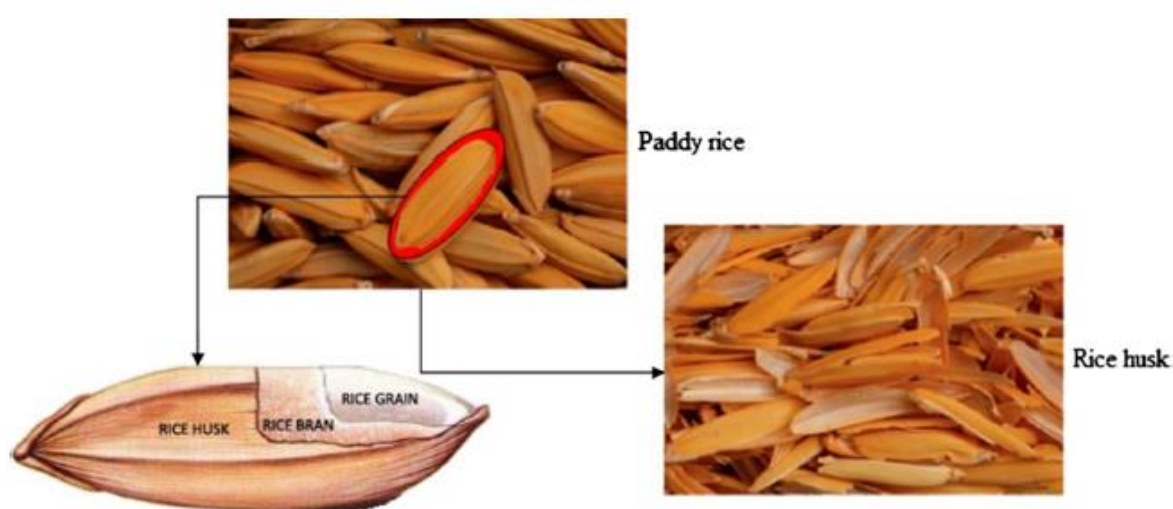


Figura 2. 3. Estructura del grano y la cáscara de arroz (Fernandes, Calheiro et al. 2016)

2.8. Composición de la Cáscara de Arroz

La cáscara de arroz es la cobertura exterior del arroz y, en promedio, representa el 20% de cáscara en peso. Los principales constituyentes de la cáscara de arroz son: 16.3% de Carbono, 74% de materia volátil, 12.8% de cenizas. La cáscara de arroz está compuesta por: 32.24% de celulosa, 21.34% hemicelulosa, 21.44% lignina, 1.82% extractivos, 8.11% de agua y 15.05% de mineral ceniza (Armesto, Bahillo et al. 2002).

Tatyana Germanovna Korotkova et al. presentan dos tablas de composición; la Tabla 2.4 representa los componentes orgánicos de la cáscara, en cambio la Tabla 2.5 muestra el contenido de la ceniza de la cáscara de arroz.

Tabla 2. 4. Composición orgánica de la cáscara de arroz (Tatyana Germanovna Korotkova 2016)

Componentes	% wt.
Carbono	39.8-41.1
Hidrogeno	5.7-6.1
Oxigeno	0.5-0.6
Nitrógeno	37.4-36.6

Tabla 2. 5. Composición de la ceniza de cáscara de arroz (Tatyana Germanovna Korotkova 2016)

Componentes	% wt.
SiO ₂	93.4
Al ₂ O ₃	0.05
K ₂ O	1.4
P ₂ O ₅	0.8
CaO	0.31
MgO	0.35
Na ₂ O	0.1
Fe ₂ O ₃	0.06

2.8 Adsorción e Intercambio Iónico

El término “adsorción” fue adoptado en 1881 por el físico alemán Heinrich Kayser, para diferenciar la acumulación superficial de la penetración intermolecular. La adsorción es definida como un proceso por el cual el material (adsorbato) se concentra en una superficie sólida (adsorbente) desde su entorno líquido o gaseoso (Gupta and Suhas 2009).

El intercambio iónico es un proceso químico reversible en el que un ion de la solución se intercambia con otro con carga similar unido a una partícula sólida móvil. La adsorción e intercambio iónico comparten muchas características comunes que incluyen conceptos de diseño y ciclos operativos con respecto a la aplicación de procesos discontinuos y de lecho fijo. Pueden ser aplicados en sistemas sólido-gas y sólido-líquido y ser agrupados en “procesos de sorción” para tratamiento de la calidad del agua. Algunos estudios certifican el uso del intercambio iónico para la eliminación de colorantes; así como, el tratamiento de agua potable en el área de ablandamiento eliminando calcio, magnesio y otros cationes polivalentes a cambio de sodio.

Existen dos tipos de adsorción: físico y químico. Si la atracción entre la superficie sólida y las moléculas adsorbidas es de naturaleza física, la adsorción es conocida como física o fisisorción, e implica fuerzas de atracción de Van der Waals entre las moléculas adsorbidas y la superficie sólida; por tanto, al ser débiles dichas fuerzas la adsorción es reversible. Por otro lado, si las fuerzas atractivas son debido a uniones químicas, el proceso de adsorción es llamado quimisorción, dichos enlaces químicos dificultan la eliminación de especies quimiadsorbidas de la superficie sólida. El tipo de adsorción está vinculada con la magnitud termodinámica ΔH , si ΔH esta entre 8 y 16 KJmol^{-1} el mecanismo de adsorción es por intercambio químico de iones (quimisorción); mientras que para valores $< 8 \text{ KJmol}^{-1}$ la magnitud es de naturaleza física (fisisorción)(Chowdhury, Mishra et al. 2011).

La adsorción física es muy efectiva y ocurre a una temperatura más baja o cercana a la temperatura crítica de la sustancia adsorbida, contrariamente a la adsorción química que ocurre a temperaturas mucho más altas que la temperatura crítica.

La adsorción está relacionada con términos de sorción y desorción. El término “sorción” engloba tanto la adsorción como absorción, cuando ambas ocurren simultáneamente o no se pueden distinguir. Existe confusiones con los procesos de “adsorción” y “absorción”, la adsorción es un fenómeno de superficie en que las partículas o moléculas se unen a la estructura de un material; en cambio la absorción involucra todo el volumen del absorbente existiendo transferencia de masa y volumen entre ambas fases (gas-liquido). Por otro lado, el término “desorción” denota el proceso inverso de la adsorción, por ende la isoterma presenta un ciclo de histéresis que ocurre cuando las curvas de adsorción y desorción se desvían una de la otra.

La isoterma de adsorción es la relación de equilibrio entre la cantidad adsorbida del material y la presión a temperatura constante. En la Figura 2.4 están representadas las isotermas de adsorción y desorción en función de la actividad del agua y el contenido del agua.

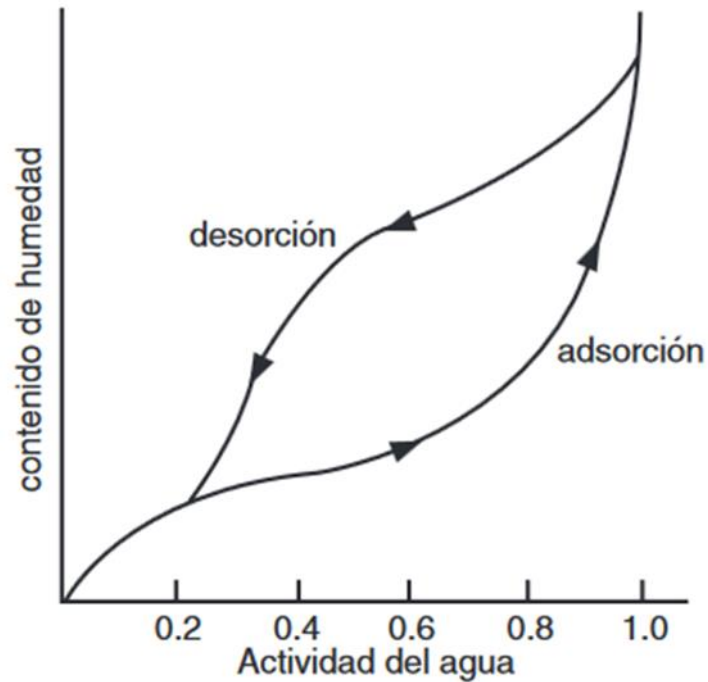


Figura 2. 4. Ciclo de Histéresis (Dergal 2006)

Una de las características más importantes del adsorbente es la cantidad de adsorbato que puede acumular. Este material tiene dos designaciones; antes de ser adsorbido se lo denomina como “adsorbente”, y una vez en estado adsorbido recibe el nombre de “adsorbato”.

La isoterma de adsorción es la principal fuente de información sobre el mecanismo de adsorción; esta resulta de la relación de equilibrio a temperatura constante entre la cantidad de adsorbato por unidad de adsorbente (q_e) y su concentración de solución de equilibrio (C_e) (Gupta and Suhas 2009). Las curvas isotérmicas están conectadas con las interacciones entre el adsorbente y moléculas del adsorbato y permiten evaluar la eficiencia de los adsorbentes utilizados en los procesos de tratamiento.

Para conocer el comportamiento del sistema de adsorción empleado, es necesario que los resultados experimentales sean aplicados a ecuaciones matemáticas de adsorción;

su correcta interpretación permitirá conocer si el modelo es el adecuado, de acuerdo al ajuste de los datos experimentales. Por lo tanto, “La ciencia de la adsorción ha sido desarrollada por una interacción continua entre la teoría y el experimento”(Dąbrowski 2001). Varios son los modelos que describen los mecanismos de adsorción, Las primeras ecuaciones que interpretaron las isothermas de adsorción fueron las ecuaciones de Freundlich (1888) y Langmuir (1914).

2.8.1.1 Características de la adsorción e intercambio iónico

El adsorbente y materiales de intercambio iónico están caracterizados por el tamaño de distribución de partículas, áreas superficiales externas y específicas, densidad, porosidad y distribución del radio de sus poros.(Kammerer, Carle et al. 2011)

- **Distribución de Tamaño de Partícula**

La distribución del tamaño de partícula ejerce influencia sobre las velocidades de transferencia de masa, al existir una disminución del tamaño de partícula las tasas de intercambio aumentan debido a que las trayectorias de difusión son más cortas.

- **Área de superficie interna o específica**

El área de superficie interna es el sitio donde ocurre el proceso de adsorción. Este parámetro juega un papel muy importante, debido a que dicha área es inversamente proporcional al diámetro del poro, por tanto, el tamaño molecular del adsorbente constituye un limitante para que ocurra la adsorción.

- **Densidad**

La densidad puede desglosar diferentes significados de acuerdo a la especificación que se requiera. Al hablar de densidad de partícula individual se puede referir al cociente de la cantidad del adsorbente seco y el volumen sólido sin considerar el volumen del poro; mientras tanto, la densidad aparente es el cociente de la cantidad del adsorbente seco y el volumen sólido total incluyendo el volumen del poro; por otro lado la densidad húmeda significa la cantidad de adsorbente húmedo dividido por el volumen sólido total que incluye el volumen del poro lleno de líquido.

- **Porosidad o distribución del tamaño del poro.**

El concepto de porosidad está dividida en porosidad en partículas y la porosidad del material a granel. La porosidad interna de las partículas individuales es una proporción del volumen de poro referida al volumen total de la partícula adsorbente. Siendo para la porosidad a granel o poros externos aquellos espacios intermedios entre las partículas del adsorbente.

- **Distribución de radio de poros**

La variabilidad del radio de poros es un factor que influye en la adsorción e intercambio iónico. De acuerdo a estándares internacionales (IUPAC), los poros con un diámetro de 0.1 a 2 nm se denomina microporos, poros que van desde 2 a 50 nm se designan como mesoporos, y diámetros de poros >50nm corresponden a macroporos. Cada uno posee funciones específicas, los macro y mesoporos son los encargados de transportar las moléculas del soluto, siendo en el interior de los microporos donde ocurren los procesos de adsorción e intercambio iónico.

2.9 Estudio De Adsorción

Un estudio de adsorción involucra la utilización de modelos de ajuste de isothermas de adsorción y de ecuaciones cinéticas. La aplicación de dichos modelos teóricos a los datos experimentales predice datos cinéticos e isotérmicos que permiten validar el proceso de adsorción.

La cantidad de material adsorbido en el tiempo (t) por el adsorbente (q_e) se calcula a partir del balance de masa expresado en la ecuación 1. Donde C_0 y C_e son las concentraciones iniciales y finales del material en fase líquida ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), respectivamente. V (L) es el volumen de la solución y m (g) la masa del adsorbente utilizado. Así mismo, la cantidad de material adsorbido puede expresarse en porcentaje de remoción ecuación 2 (Inyinbor, Adekola et al. 2016), q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) se calculó utilizando las siguientes relaciones:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (2)$$

2.10. Equilibrio De Adsorción

Para analizar los equilibrios de adsorción es necesario conocer la clasificación de las isothermas siendo importantes para la modelización teórica de los fenómenos de adsorción. De acuerdo con el manual IUPAC (Catalysis 1985), el primer paso consiste en “identificar el tipo de isoterma y, por lo tanto, la naturaleza del proceso de adsorción”. En la actualidad la IUPAC presenta seis tipos de isothermas para equilibrios gas-sólidos ilustradas a continuación:

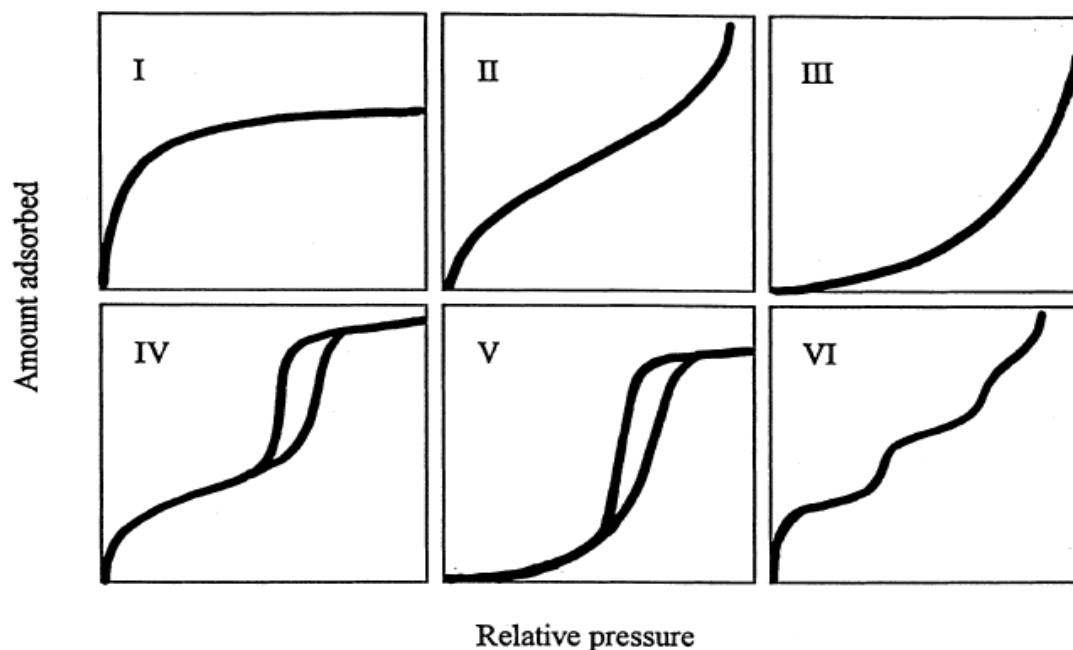


Figura 2. 5. Clasificación IUPAC de las isothermas de equilibrio para gas-sólido(Catalysis 1985)

La *isoterma tipo I* es cóncava y se caracteriza por presentar superficies porosas pequeñas o microporos (carbonos activados, zeolitas de tamiz molecular y ciertos óxidos porosos), la adsorción límite está determinada por el volumen de microporos accesible, más que por el área de la superficie interna. Este tipo de isoterma es llamada también de tipo Langmuir.

La *isoterma tipo II* reversible es el resultado de un material no poroso o macroporoso. Esta isoterma presenta múltiples capas. La tendencia casi lineal al principio

de la isoterma indica la fase en que la cobertura de la monocapa está completa, dando inicio a la adsorción multicapa.

La *isoterma tipo III* es convexa al eje p/p° , a pesar de que dicha la tendencia es poco común existen sistemas (por ejemplo, nitrógeno sobre polietileno) que presentan isotermas con cobertura gradual. En tal caso, las interacciones adsorbente-adsorbato podrían ser débiles.

La *isoterma tipo IV* es caracterizada por sólidos mesoporosos, por su ciclo histéresis, que está asociado con la condensación capilar que tiene lugar en los mesoporos, y la adsorción limite en un rango de alta p/p° . Sigue la misma trayectoria de la isoterma tipo II, es decir la monocapa forma múltiples capas de adsorción.

La *isoterma tipo V* es poco común, está relacionada con la isoterma tipo III, por lo que las interacciones adsorbente-adsorbato son débiles, pero se obtiene con ciertos adsorbentes porosos.

La *isoterma tipo VI* representa la adsorción multicapa gradual en una superficie uniforme no porosa. El escalón representa la capacidad de adsorción en monocapa para cada capa adsorbida y, en el caso más simple, permanece casi constante para dos o tres capas adsorbidas. Estas isotermas son obtenidas con argón o kriptón.

El ajuste y los parámetros termodinámicos de los equilibrios de adsorción dependen de las interacciones del adsorbato y adsorbente bajo condiciones experimentales (pH, temperatura, tiempo de contacto, concentración inicial, dosis de adsorbente). Al existir varios compuestos en una solución, resulta inevitable la competencia por los sitios de sorción.

2.10.1 Estudio de Isotermas por Monocomponentes

La aplicación de isotermas de adsorción permite describir la interacción de las moléculas de los colorantes con los materiales adsorbentes. Los parámetros obtenidos de los diferentes modelos proporcionan información importante sobre los mecanismos de sorción, propiedades de superficie y afinidades del adsorbente. Para analizar los datos experimentales existen varios modelos de equilibrio, de los cuales Langmuir y Freundlich son los más utilizados en sistemas de solutos individuales; sin embargo existe una amplia

gama de ecuaciones capaces de describir el equilibrio de adsorción, dichos modelos están clasificados de acuerdo al número de parámetros. Para isothermas de dos parámetros se encuentra Langmuir (Hameed, Din et al. 2007), Freundlich (Kumar, Porkodi et al. 2008), Dubinin Radushkevich (Foo and Hameed 2010), Temkin (Hadi, Samarghandi et al. 2010), y para isothermas con tres parámetros se hallan Toth (Vargas, Cazetta et al. 2011), Sips (Günay, Arslankaya et al. 2007) .

Actualmente el proceso de adsorción integra la aplicabilidad de modelos matemáticos que logren explicar la remoción de efluentes con multicomponentes. La complejidad de dichos modelos se debe a la interacción adsorbente/adsorbato entre sus componentes, necesitando un número creciente de parámetros para la descripción del proceso

Esta clasificación se detalla a continuación:

2.10.1.1. ISOTERMAS DE DOS PARÁMETROS

Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir es ampliamente utilizada para explicar la adsorción de contaminantes a partir de una solución líquida. Fue desarrollada en 1918, asumiendo lo siguiente (Gimbert, Morin-Crini et al. 2008):

- Adsorción monocapa en superficies homogéneas del adsorbente, donde un número fijo de sitios son idénticos y energéticamente equivalentes.
- Una vez que el adsorbato ocupe un sitio, no puede ocurrir más la adsorción en ese sitio.
- El adsorbente tiene una capacidad finita, que al llegar al equilibrio, alcanza el punto de saturación, por lo que no ocurre adsorción alguna.
- La adsorción es reversible y no hay interacción entre especies adsorbidas.

La forma no linealizada y linealizada del modelo de Langmuir se describen en la ecuación 3 y 4 respectivamente:

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (3)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (4)$$

Donde Q_m y K_L son constantes de Langmuir. Q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) representa la máxima capacidad de adsorción y K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) la velocidad de adsorción relacionada con la

afinidad del adsorbente y adsorbato, C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) es la concentración de equilibrio y q_e la cantidad de material adsorbido por unidad de masa de adsorbente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). El valor Q_m puede ser calculado dividiendo las constantes de Langmuir $\frac{K_L}{a_L}$. Para obtener los valores de las constantes de Langmuir en la forma linealizada $\frac{C_e}{q_e}$ se traza contra C_e , obteniéndose una línea recta con pendiente de $\frac{1}{Q_m}$ e intersección de $\frac{1}{Q_m K_L}$ (Tan, Ahmad et al. 2009).

Las características esenciales de la isoterma de Langmuir pueden ser expresadas por una constante adimensional llamada factor de separación R_L , definido por Weber y Chakkravorti (W. and K. 1974) como:

$$R_L = \frac{1}{1+R_L C_0} \quad (5)$$

El parámetro R_L indica la forma de la isoterma de la siguiente manera:

Tabla 2. 6. Parámetros de R_L (Tan, Ahmad et al. 2009)

Valor de R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorable
$R_L = 1$	Lineal
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irreversible

Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich es una ecuación empírica que se utiliza para describir la adsorción multicapa en sistemas heterogéneos con una distribución de energía uniforme y adsorción reversible (Gimbert, Morin-Crini et al. 2008). Esta isoterma esta expresada por la Ecuación 6 y 7 en la forma no lineal y lineal, respectivamente.

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (6)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

Donde K_F ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) y n_F son parámetros isotérmicos indicativos de la capacidad de adsorción e intensidad de la magnitud de fuerza impulsora de adsorción. La C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) son la concentración en fase líquido y fase sólida del adsorbato en equilibrio. El parámetro n_F conocido también como el factor de heterogeneidad, permite indicar si la adsorción es lineal ($n_F = 1$), si es un proceso químico ($n_F < 1$), o si es un

proceso físico favorable ($n_F > 1$). Por otra parte si los valores de $1/n_F < 1$ y $1/n_F > 1$ indican una isoterma de Langmuir normal y adsorción cooperativa, respetivamente (Vargas, Cazetta et al. 2011). Los parámetros isotérmicos de Freundlich en la forma lineal se pueden obtener a través de la pendiente e intercepción de la recta $\log q_e$ vs $\log C_e$.

Isoterma de Temkin

Temkin y Pyzhev (TEMKIN M.J. 1940) determinaron que debido a las interacciones adsorbente-adsorbato, el calor de adsorción de todas las moléculas en la capa disminuiría linealmente. La isoterma Temkin en su forma lineal está expresada como:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e \quad (8)$$

La ecuación 8 puede ser expresada en su forma lineal:

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \quad (9)$$

Donde:

$$B = \frac{RT}{b}$$

B ($J. mol^{-1}$) es la constante de Temkin relacionada con el calor de sorción, mientras A_T ($L.mg^{-1}$) es la constante de equilibrio de enlace correspondiente a la energía de enlace máxima. R ($8.314 J.mol^{-1} K^{-1}$) es la constante de gas universal y T (K) es la temperatura de solución absoluta (Tan, Ahmad et al. 2009). El grafico q_e versus $\ln C_e$, permite la determinación de las constantes A_T y B .

Isoterma de Dubinin–Radushkevich

La isoterma de Dubinin Raduskevich es un modelo empírico generalmente aplicado para expresar el mecanismo de adsorción con una distribución de energía gaussiana sobre una superficie heterogénea (Foo and Hameed 2010).

Dubinin- Raduskevich se expresa de la siguiente manera:

$$q_e = (q_S) \exp(-B_{DR} \varepsilon^2) \quad (10)$$

Donde q_S ($mg g^{-1}$) es la capacidad máxima de adsorción, B_{DR} es una constante isotérmica y ε es el potencial de polanyi, relacionado de la siguiente manera:

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (11)$$

Donde R , T y C_e representan la constante del gas ($8.314 \text{ J. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), temperatura absoluta (K) y concentración de equilibrio de adsorbato (mg.L^{-1}), respectivamente.

La magnitud de $E(\text{kJ. mol}^{-1})$ representa la energía de adsorción; y se usa para estimar el mecanismo de adsorción, como adsorción física ($E < 8 \text{ KJ/mol}$), intercambio iónico ($8 < E < 16 \text{ KJ/mol}$), y adsorción química ($E > 16 \text{ KJ/mol}$) (Tran, You et al. 2016); calculada como la relación:

$$E = \left[\frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}} \right] \quad (12)$$

La forma lineal de Dubinin- Raduskevich es expresada en la siguiente ecuación:

$$\ln q_e = Q_S - B\varepsilon^2 \quad (13)$$

La gráfica de $\ln q_e$ versus ε^2 determina las constantes E y Q_S a partir de la pendiente e intercepción generada, respectivamente (Amin 2009).

2.10.1.2. Isotermas de tres parámetros

Isoterma de Toth

El modelo de Toth es una ecuación empírica basada en la isoterma de Langmuir y aplicable a la adsorción heterogénea. Esta isoterma presenta una distribución de energía casi gaussiana. La mayoría de los sitios tienen una adsorción de energía más baja que la energía máxima de adsorción (Vargas, Cazetta et al. 2011).

Se expresa como:

$$q_e = \frac{q_m C_e}{(K_{TO} + C_e^n)^{1/n}} \quad (14)$$

Donde K_{TO} es la constante de Toth, y n es el exponente de Toth ($0 < n \leq 1$). Es obvio que para $n = 1$ esta isoterma reduce a la ecuación de Langmuir.

Este modelo también puede ser descrito linealmente trazando $\ln\left(\frac{q_e}{q_m}\right)$ versus $\ln C_e$ para encontrar los parámetros isotérmicos:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_m}\right) = \ln C_e - \frac{1}{n}(\ln K_{TO} + C_e) \quad (15)$$

Isoterma Sips

El modelo Sips es una combinación de las isothermas Langmuir y Freundlich que describe superficies heterogéneas. A bajas concentraciones de adsorbato, se reduce a una isoterma de Freundlich; mientras que a altas concentraciones, predice una capacidad de adsorción en la monocapa que es típica del modelo de Langmuir

El modelo puede expresarse como

$$q_e = \frac{Q_m(K_S C_e)^{m_S}}{1+(K_S C_e)^{m_S}} \quad (16)$$

Donde Q_m es la capacidad de adsorción en la monocapa, y K_S es una constante relacionada con la energía de adsorción.

Esta ecuación puede expresarse en su forma lineal como:

$$m_S \ln(C_e) = -\ln\left(\frac{q_m}{q_e}\right) + \ln K_S \quad (17)$$

2.10.2 Estudio de Isothermas por Bicomponente

El estudio de sistemas por bicomponente Actualmente el proceso de adsorción integra la aplicabilidad de modelos matemáticos que logren explicar la remoción de efluentes con multicomponentes. La complejidad de dichos modelos se debe a la interacción adsorbente/adsorbato entre sus componentes, necesitando un número creciente de parámetros para la descripción del proceso.

Los modelos más utilizados en la descripción de sistemas por multicomponentes se detallan a continuación:

- **Isoterma de Langmuir Extendida**

Asume que la superficie del sólido es uniforme, y que todos los iones del sorbato compiten por los mismos lugares superficiales. Esta ecuación está representada por:

$$q_{ei} = \frac{b_i q_{max} C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{ej}} \quad (18)$$

Donde los valores de q_{max} y b_i se obtienen a partir del ajuste de esta ecuación con los datos experimentales para un sistema multicomponente.

- **Isoterma de Freundlich extendida**

El equilibrio de biosorción en mezclas también puede ser descrito por la isoterma de Freundlich extendida, de acuerdo a la expresión:

$$q_{ei} = \frac{K_{Fi} C_{ei}^{\frac{1}{n_i} + x_i}}{1 + \sum_{j=1}^N y_j C_{ej}^{z_j}} \quad (19)$$

- **Isoterma de Sips Extendida**

La combinación Langmuir y Freundlich desarrollado por Sips, es uno de los modelos para usados en el equilibrio de sistemas por multicomponentes. El modelo muestra una mejor reproducción de los datos experimentales mediante el uso adicional de parámetros.

$$q_{ei} = \frac{q_{mi} b_i C_{ei}^{\frac{1}{n_i}}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{ej}^{\frac{1}{n_j}}} \quad (20)$$

2.11 Cinética de Adsorción

La cinética de adsorción describe la evolución del proceso de sorción dependiente del tiempo, hasta que alcance el equilibrio. El proceso de sorción incluye transporte masivo y transporte de calor (genera reacción química), el primero se subdivide en cuatro pasos (Kammerer, Carle et al. 2011):

- 1) Transporte de adsorción de la parte fluida a la superficie inferior, que se construye alrededor del adsorbente.
- 2) Transporte a través de la sub- superficie, también llamada difusión de película.
- 3) Transporte simultáneo en los poros del adsorbente, a través de la difusión por el fluido de poros, también conocido como difusión de poro y difusión a lo largo de la superficie interna después de la adsorción.
- 4) Interacción entre los sitios activos del adsorbente.

El transporte de calor está dividido en transferencia de energía dentro del material sorbente, y transferencia de energía a través de la sub-superficie que rodea las partículas de la resina. La transferencia de calor a través de la fase líquida puede descartarse debido a su alta capacidad de calor.

El proceso de adsorción se puede realizar de dos maneras: considerando la masa global y transferencia de calor por separado, o unificando ambos procesos para ser efectuados de

forma paralela y secuencialmente. Estos modelos son heterogéneos y homogéneos, respectivamente.

2.11.1 Modelo Cinético de Adsorción de Pseudo Primer

Orden

El modelo de pseudo primer orden es una de las ecuaciones más antiguas que describe la tasa de adsorción basada en la capacidad de adsorción. Esta ecuación es aplicada a una amplia gama de sistemas sólido-liquido como iones metálicos, colorantes y otras sustancias adheridas en sistemas acuosos a través de diversos adsorbentes. En 1898, Lagergren presentó la ecuación de Pseudo primer orden para la adsorción de ácido oxálico y ácido malónico sobre carbón vegetal (Lagergren 1898). Esta ecuación se describe de la siguiente manera:

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

Donde $k_1(\text{min}^{-1})$ es la constante de velocidad, $q_t(\text{mg g}^{-1})$ es la cantidad de adsorbato adsorbido en el tiempo. Integrando y aplicando el límite de condición, $t = 0$ y $q_t = 0$, $q_e = q_t$ y $t = t$. Por lo tanto la ecuación toma la forma (Abdelwahab 2008):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (22)$$

La constante de velocidad $k_1(\text{min}^{-1})$ de la pendiente de la grafica $\log(q_e - q_t)$ versus t .

Otra manera de representar a la ecuación de Pseudo primer orden, es desde su forma no lineal, expresada de la siguiente manera:

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (23)$$

2.11.2 Modelo Cinético de Adsorción de Pseudo Segundo

Orden

La ecuación de Pseudo segundo orden propuesta por (Ho and McKay 1999) predice el comportamiento cinético en todo el periodo de adsorción. Esta ecuación es comúnmente utilizada para describir la capacidad de adsorción en fase sólida. El modelo de pseudo segunda orden es expresado como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (24)$$

Integrando y aplicando condiciones $t = 0$ y $q_t = 0$, $q_e = q_t$ y $t = t$ la ecuación 21 queda expresada como (Gürses, Dođar et al. 2006):

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + t} \quad (25)$$

En su forma lineal y no lineal la ecuación cinética queda definido en las ecuaciones 26 y 27 respectivamente

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (26)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (27)$$

Donde k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) es la constante de velocidad de adsorción de pseudo segunda orden, y puede determinarse por la pendiente e intercepción $\frac{t}{q_t}$ vs t .

La velocidad de adsorción inicial h ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) puede ser definida

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (28)$$

2.11.3 Ecuación de Elovich

La ecuación de Elovich es una ecuación de velocidad que implican reacciones de quimisorción (Low 1960). La velocidad de adsorción disminuye con el tiempo debido a una mayor cobertura de la superficie, y en algunos casos la ecuación es validad para sistemas en los que la superficie de adsorción es heterogéneo (Aljeboree, Alshirifi et al. 2017). Puede ser descrita como:

$$\frac{dq_t}{dt} = a \exp(-bq_t) \quad (29)$$

Dado que $q_t = 0$ y $t = 0$, la forma integrada de la ecuación 29.

$$q_t = \left(\frac{1}{b}\right) \ln(t + t_0) - \left(\frac{1}{b}\right) \ln t_0 \quad (30)$$

Donde $t_0 = \frac{1}{ab}$. Si t es mucho más grande que t_0 ($t \gg t_0$). La ecuación lineal queda simplificada como (Günay, Arslankaya et al. 2007):

$$q_t = \left(\frac{1}{b}\right) \ln ab + \left(\frac{1}{b}\right) \ln t \quad (31)$$

O mediante la expresión:

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln \alpha\beta + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \quad (32)$$

El modelo cinético de Elovich en su forma no lineal es expresado como:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (33)$$

Donde α es una constante relacionada con la velocidad de quimisorción y β es una constante que representa la extensión de la cobertura de la superficie. Ambas constantes se pueden calcular a partir de la intersección y pendiente generada de q_t versus $\ln t$.

2.11.4 Modelo de Bangham

La ecuación de Bangham ha sido utilizada para describir la difusión de poros durante el proceso de adsorción.

$$\log \log \left(\frac{C_0}{C_0 - q_t m} \right) - \log \left(\frac{k_0 m}{2.303 V} \right) + \alpha \log(t) \quad (34)$$

Donde C_0 (mg.L^{-1}) es la concentración inicial del adsorbato en solución, V (ml) volumen de la solución, q_t (mg.g^{-1}) cantidad del material adsorbido en el tiempo t , m es el peso del adsorbente utilizado (g.L^{-1}). α (<1) y k_0 ($\text{mL.g}^{-1}.\text{L}^{-1}$) son constantes que pueden ser calculadas con la pendiente e intercepción de $\log \log \left(\frac{C_0}{C_0 - q_t m} \right)$ vs $\log(t)$ respectivamente.

Otra forma de expresar el modelo cinético de Bangham es a través de la ecuación propuesta por (Torrellas SA 2015):

$$q_t = k_r t^{1/m} \quad (35)$$

Donde k_r es la velocidad constante de adsorción y $1/m$ es un indicador de la intensidad de adsorción. Estas constantes pueden ser determinadas a partir de la gráfica lineal de $\ln(q_t)$ versus $\ln(t)$.

2.11.5 Modelo de Difusión intra-partícula

La difusión intra-partícula es un modelo cinético aplicado en el estudio de la velocidad de adsorción. Este mecanismo se puede describir en tres pasos consecutivos: difusión de película, difusión de poro y transporte intra-partícula. La velocidad global del proceso de adsorción será controlada por el más lento, siendo generalmente la difusión intra-partículas el paso limitante de la velocidad.

El modelo de difusión intra-partícula está basado en la teoría Weber y Morris (Weber 1963) se utilizó para identificar el mecanismo de difusión. De acuerdo a la teoría, la adsorción del adsorbato varía casi proporcionalmente con la raíz cuadrada del tiempo de contacto (Aljeboree, Alshirifi et al. 2017).

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad (36)$$

Donde k_{id} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$) es la constante de velocidad de la difusión intra-partícula que resulta de la pendiente de la línea recta generada de q_t versus $t^{1/2}$, C es la intersección que es proporcional al espesor de la capa limite (Amin 2009).

2.12 Termodinámica De Adsorción

En el estudio de adsorción, las constantes de las isothermas de adsorción son utilizadas para calcular parámetros termodinámicos como energía libre de Gibbs (ΔG°), cambio de entalpía (ΔH°), y cambio de entropía (ΔS°). Tanto la energía libre de Gibbs como la entropía se utilizan para describir la naturaleza del proceso de sorción. Si (ΔG°) es negativo muestra la naturaleza espontánea del proceso de sorción, siendo esta inversamente proporcional a la temperatura; por el contrario será inviable y no espontaneo.

El signo de entropía (ΔS°) es clave para identificar la aleatoriedad en la interfaz sólido/liquido durante el proceso de sorción; ($\Delta S^\circ < 0$) se vuelve menos aleatorio o

($\Delta S^\circ > 0$) presenta mayor aleatoriedad. El valor negativo de ΔG° corresponde a un mecanismo disociativo, mientras que para ΔG° positivo el mecanismo es disociativo. Si el proceso de adsorción presenta una entalpia (ΔH°) con valor negativo, este indica la naturaleza exotérmica del proceso, es decir, existe una liberación energía en forma de calor; por lo contrario, si la entalpia (ΔH°) presenta signo positivo el proceso sería endotérmico (adsorbe energía en forma de calor) lo que implica que el mecanismo de adsorción es químico (Tran, You et al. 2016).

Los parámetros termodinámicos de ΔG° , ΔH° y ΔS° son calculados usando las siguientes ecuaciones:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (37)$$

La relación de G° , ΔH° y ΔS° está dada por:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (38)$$

La conocida ecuación de van't Hoff se obtiene sustituyendo las ecuaciones 37 y 38, respectivamente

$$\ln k_c = \frac{-\Delta H^\circ}{R} * \frac{1}{T} * \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (39)$$

Donde K_c es el coeficiente de distribución para la adsorción, R la constante universal de gases ($8.3144 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) y T es la temperatura absoluta en Kelvin (K).

La entalpia ΔH° y entropía ΔS° son determinadas por la pendiente e intercepción de $\ln K_c$ versus $\frac{1}{T}$.

Cuando el estudio de adsorción se realiza en solución acuosa junto con la unidad de K_L dado litro por milimol, el K_c podría obtenerse fácilmente como un parámetro adimensional multiplicando k_L por 55.5 y luego 1000. Esta ecuación fue propuesta por Milonjic (Milonjic 2007) y desarrollada por (Zhou and Zhou 2014) y (Liu 2009). Los parámetros termodinámicos ΔG° , ΔH° y ΔS° pueden ser calculados por las siguientes ecuaciones:

$$K_c = 55.5 * 1000 * K_L \quad (40)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(55.5 * 1000 * K_L) \quad (41)$$

$$\ln(55.5 * 1000 * K_L) = \frac{-\Delta H^\circ}{R} * \frac{1}{T} * \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (42)$$

Donde el factor 55.5 es el número de moles de agua pura por litro (~ dividiendo 1000 g.L⁻¹ por 18g.mol⁻¹).

Milonjic expresó que K_c puede obtenerse multiplicando $K_L * 10^6$, donde 10^6 es la densidad de la solución (asumiendo que la densidad del agua pura es 1 g.ml⁻¹). Por otra parte, Zhou y Zhou (Zhou and Zhou 2014) propusieron calcular K_c a través de la multiplicación de K_L por el peso molecular del adsorbato, seguido de 55.5 y 1000. Por lo tanto las ecuaciones quedan expresadas:

$$K_c = K_L * 10^6 \quad (43)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(10^6 * K_L) \quad (44)$$

$$\ln(K_L * 10^6) = \frac{-\Delta H^\circ}{R} * \frac{1}{T} * \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (45)$$

3. Metodología

En este capítulo se describe la metodología experimental necesaria para la realización de los estudios cinéticos, isotérmicos y termodinámicos, así como los factores que envuelven el proceso de adsorción. Consecutivamente se presenta una breve caracterización de los colorantes Azul Brillante FCF y Amarillo Tartrazina, así como de la cáscara de arroz utilizada como adsorbente. La Figura 3.1 presenta una breve descripción de la metodología aplicada en el estudio de adsorción.

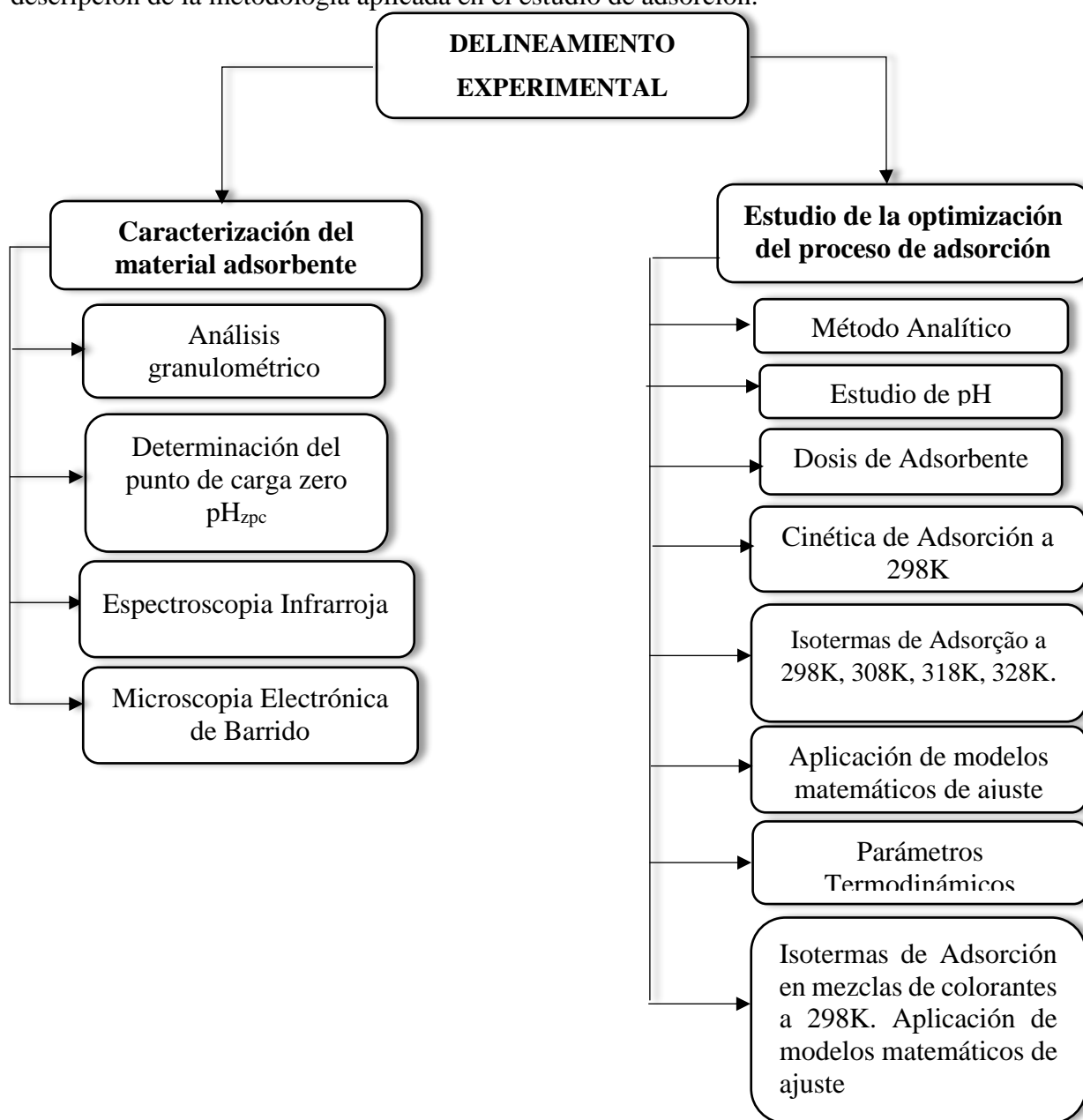


Figura 3. 1. Flujograma de las etapas de investigación del proceso de adsorción de los colorantes Azul Brillante FCF y Amarillo Tartrazina en cáscara de arroz.

Para la realización de la etapa experimental, se requirió la utilización de materiales, equipos y sustancias de laboratorio indispensables para el desarrollo del proceso de adsorción.

Tabla 3. 1. Lista de materiales, equipos y sustancias utilizadas para el desarrollo del proceso experimental.

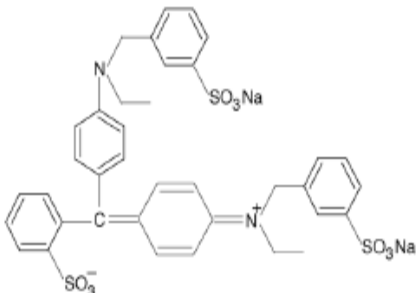
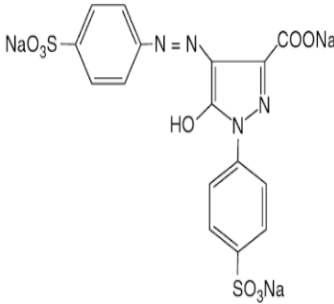
Materiales	Equipos	Sustancias y Reactivos
Matraces Erlenmeyer	Espectrofotómetro UV-Vis (Thermo Scientific – Evolution 60S)	Colorantes Azul Brillante FCF, Amarillo Tartrazina
	Centrifugadora	Agua Destilada
Vasos de precipitación	Balanza Analítica (Ohaus Pioneer)	Cáscara de arroz
Matraces Aforados	Mesa agitadora (Thomas Scientific)	
Pipetas	Potenciometro (Fisher Scientific Accumet AB150)	
Micropipetas	Agitador Magnético (Corning PC-420D)	
Espátula	Estufa (Mettler)	
Pisetas		
Papeles filtros Macherey-Nagel (MN 615 ϕ 125mm)		
Embudos		

3.1. Absorbatos

Los colorantes Azul Brillante FCF y Amarillo Tartrazina fueron elegidos por ser ampliamente utilizados en la industria alimentaria. Ambos tintes se obtuvieron de TECNIAROMAS S.A. y fueron usados en los ensayos experimentales con el grado de pureza con que son comercializados.

Las características del Azul Brillante FCF y Tartrazina se encuentran descritos en las Tablas 3.2.

Tabla 3. 2. Características del colorante Azul Brillante FCF y Tartrazina

Características	Azul Brillante FCF	Tartrazina
Número E (CEE):	E 133	E 102
FD&C No.	Blue 1	Yellow 5
Nombre C.I.	Blue 2	Yellow 4
C.I. No.	42900	19140
Sinónimo	Food Blue 2	Food Yellow 4
No. CAS	3844-45-9	1934-21-0
Fórmula Química	$C_{37}H_{34}N_2O_9S_3Na_2$	$C_{16}H_9N_4O_9S_2Na_3$
Nombre Químico	Sal disódica de etil [4-[etil(m-sulfobencil)amino]-alfa-(o-sulfofenil)bencildeno]-2,5-cilcohexadien-1-ylideno](m-sulfobencil)hidróxido de amonio.	Sal trisódica del ácido 4- <i>p</i> -sulfobencenazo-1- <i>p</i> -sulfofenil-5-hidroxipirazol-3-carboxílico
Clasificación	Trifenilmetano	Azoico
Peso Molecular	792.84 g.mol ⁻¹	534.36 g.mol ⁻¹
Contenido de Colorante Puro %	85%	85%
λ (nm)	630 nm	426 nm
Fórmula Química		

3.2. Sorbente

La cáscara de arroz se obtuvo de la piladora “Corre Agua” ubicada en el cantón Sucre de la provincia de Manabí (Ecuador). Este subproducto agrícola fue molido para posteriormente ser tamizado con el fin de obtener partículas de tamaño homogéneo (>50 μm). El tamaño de partícula con mayor predominio pasó por varios lavados con agua destilada, con el propósito de eliminar parte de la materia orgánica presente, que podría

interferir en la medición instrumental. La cáscara de arroz previamente lavada fue introducida en un horno de convección forzada para ser secada a 60°C en un tiempo aproximado de 24 horas.

3.3. Caracterización del material Adsorbente

Para poder determinar los componentes que forman parte del adsorbente es necesario conocer las características físicas y químicas de la cáscara de arroz. Por tanto, se realizó la caracterización del material a través del Análisis Granulométrico, Determinación del Punto de carga zero, Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopia Infrarrojo, descritos a continuación:

3.3.1. Análisis Granulométrico

Con la finalidad de obtener la distribución por tamaño de partículas presentes en la muestra de cáscara de arroz, se procedió a realizar el método de análisis granulométrico más simple. Este análisis consistió en hacer pasar 100 gramos de muestra previamente seca en una serie de tamices U.S.A. Standard Testing Sieve ASTM E-11 Specification. En una columna de alta vibración de Humboldt U.S.A. Standard se colocaron los tamices para separar las partículas de la cáscara por tamaño. A partir del peso de la muestra retenida en cada tamiz, fue posible obtener el porcentaje en peso de cada fracción con relación con el peso total de la muestra.

Tabla 3. 3. Tamices normalizados por Humboldt U.S.A. Standard

Nº Tamiz	Diámetro de Grano (mm)
20	0.840
30	0.590
40	0.420
50	0.300
100	0.149
200	0.074

3.3.2. Determinación del punto de carga cero (pH_{zpc})

El pH_{zpc} fue determinado usando el método de equilibrio por lotes (Pathiraja, Kumari De Silva et al. 2014). Se prepararon soluciones con pH de 2 a 11 agregando agua destilada, Ácido Clorhídrico (0.1 mol.L^{-1}) e Hidróxido de Sodio (0.1 mol.L^{-1}). Fueron puestas en contacto una cantidad de 0.1 g de cáscara de arroz suspendida en 25 ml de las soluciones con pH corregido. Las soluciones fueron colocadas en matraces enlenmeyer y fueron agitadas a 300 rpm en 24 horas. Terminado el tiempo de contacto, se registran los valores de pH final y se construye la grafica ($pH_{\text{final}} - pH_{\text{inicial}}$) versus pH_{inicial} , donde el punto de carga cero pH_{zpc} corresponde a la intersección con el eje horizontal.

3.3.3. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros infrarrojos de la cáscara de arroz se registraron entre 4000 y 400 cm^{-1} utilizando un equipo NICOLET Is5 THERMO SCIENTIFIC. Para el estudio FT-IR, el adsorbente molido finamente se mezcló con KBr (Merck) en una proporción de 1: 100. Estos espectros FT-IR confirman la presencia de grupos funcionales en el adsorbente.

3.3.4. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El examen SEM / EDS fue realizado utilizando el Microscopio Electrónico de Barrido ambiental, de alta resolución (Schottky), con Microanálisis por Rayos X y Análisis de Estándares de Difracción de Electrónicos Retrodondidos: Quanta 400FEG ESEM / EDAX Genesis X4M. Las muestras fueron recubiertas con película fina de Au / Pd, por pulverización catódica (sputtering), utilizando el equipo SPI Module Sputter Coater.

3.4. Estudio de Adsorción

3.4.1. Método Analítico

Los ensayos de adsorción para los colorantes Azul Brillante FCF y Tartrazina se llevaron a cabo midiendo la absorbancia final en la longitud de onda correspondiente a cada colorante, utilizando un Espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific

EVOLUTION 60S. Previamente se realizó un barrido para conocer la máxima longitud de onda reflejada por el pico de mayor absorbancia, para Azul Brillante FCF se obtuvo una $\lambda = 629$ nm y para Tartrazina $\lambda = 427$ nm, constatando dichos resultados con publicaciones científicas. Para la realización de los ensayos de adsorción fue necesario crear una recta de calibración, para Azul Brillante FCF desde $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ hasta $30\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y para Tartrazina $20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ hasta $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para la medición de concentraciones altas se realizaron diluciones 1:10.

3.4.2. Validación del Método Analítico

Los métodos analíticos implementados deben ser validados para garantizar resultados confiables y seguros en el cumplimiento del objetivo propuesto. Para establecer el desempeño y limitaciones del método analítico se realizaron lecturas con el espectrofotómetro en la longitud de onda respectiva para Azul Brillante FCF ($\lambda = 629$ nm) y Tartrazina $\lambda = 427$ nm. No existen normativas nacionales e internacionales que establezcan los parámetros que se requieren en la validación. Por ende, en este estudio se procedió a utilizar criterios implementados en Guías Oficiales (USP, ICH, FDA, EUROCHEM, USEPA) que detallan una amplia gama de parámetros, tales como especificidad, selectividad, límite de cuantificación, límite de detección, sensibilidad, linealidad, robustez, precisión. Para este estudio fueron usados los siguientes parámetros:

Linealidad

Este parámetro fue determinado a través de la creación de una recta de calibración. La linealidad fue definida por el valor del coeficiente de regresión lineal (R^2) en cada una de las curvas para cada colorante.

Precisión

Este parámetro fue calculado en base al coeficiente de varianza, cuya expresión es obtenida a partir de la siguiente ecuación:

$$CV(\%) = \frac{S}{\bar{x}} * 100 \quad (1)$$

Donde \bar{x} es el valor de la media aritmética, S valor de estimativa del desvío de padrón absoluto.

Límite de Cuantificación

El límite de cuantificación es definido como la menor concentración medida a partir de la cual es posible cuantificar el analito. Este parámetro fue obtenido por la relación entre la estimativa del desvío padrón de respuesta y la inclinación de la curva analítica (Ecuación 2).

$$LQ = 10 \frac{S}{S} \quad (2)$$

Donde el valor de S corresponde a la inclinación de la curva analítica

Límite de Detección

El límite de detección es la menor concentración que puede ser detectada en una muestra. Este método está basado en parámetros de la curva analítica, descritos en la Ecuación 3.

$$LD = 3.3 \frac{S}{S} \quad (3)$$

3.5. Efecto de los Diferentes parámetros de Adsorción.

Para estudiar los efectos de los parámetros más influyentes en los procesos de adsorción como pH, dosis de adsorbente, concentración inicial del colorante, tiempo de contacto, temperatura; se realizaron experimentos en condiciones estáticas. Cada experimento contó con un volumen de 100 ml de la solución colorante con concentración, pH y dosis de adsorbente conocidos. Las soluciones fueron vertidas en matraces Erlenmeyers de 250ml.

La cantidad de colorante adsorbido por unidad de adsorbente (mg de colorante*g de adsorbente) se calculó de acuerdo con un balance de masa en la concentración inicial y de equilibrio del colorante:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (4)$$

El porcentaje de remoción del colorante fue calculado usando la siguiente relación:

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad (5)$$

3.5.1. Estudio de pH

El efecto del pH en la remoción eficiente de Azul Brillante FCF y Tartrazina fue examinado variando el pH inicial de las soluciones en un rango de 2 a 10. El pH se ajustó usando soluciones de NaOH 0.1 N o HCl 0.1N. El estudio consideró un volumen de 100ml de solución colorante (100 mg.L^{-1}) con 1.0 g de cáscara de arroz usando una velocidad de agitación de 300rpm durante 3 horas a temperatura ambiente (25°C). Las muestras fueron posteriormente filtradas para monitorear la concentración de equilibrio alcanzada. En la tabla 3.4 se detallan los experimentos realizados.

Tabla 3. 4. Codificación de experimentos de efecto del pH en el proceso de adsorción de colorante Azul Brillante FCF y Tartrazina

Experimento	pH
1	2
2	4
3	6
4	8
5	10

3.5.2. Dosis del Adsorbente

Este ensayo consistió en la búsqueda de la dosis óptima utilizada durante el proceso de adsorción, para esto se recurrió a la variación en masa de la cáscara de arroz descrito en la tabla 3.5. La dosis del material es seleccionada mediante un gráfico que relaciona la capacidad de adsorción versus la dosis del adsorbente, así como el porcentaje de remoción del colorante frente la dosis del adsorbente. El punto donde la capacidad de adsorción se vuelve constante y alcance la máxima adsorción se considera como la dosis ideal.

El efecto de la dosificación de la cáscara de arroz se estudió agitando la solución colorante a 300 rpm en una concentración inicial de 100 mg.L^{-1} durante 3 horas, interrumpiendo el proceso de adsorción mediante la filtración de las soluciones para ser

medidos por espectrofotometría. En la Tabla 3.5 se especifican los experimentos realizados.

Tabla 3. 5. Codificación de experimentos de dosis del adsorbente en el proceso de adsorción de Colorante Azul Brillante FCF y Tartrazina

Experimento	Masa de Adsorbente (g)
1	0.2
2	0.4
3	0.6
4	0.8
5	1.0
6	1.2
7	1.4
8	1.6
9	1.8
10	2.0
11	2.2
12	2.4
13	2.6
14	2.8
15	3.0

3.5.3. Cinética de Adsorción

La cinética de adsorción permite evaluar el tiempo mínimo en que el equilibrio de adsorción es alcanzado. Los experimentos de cinética se llevaron a cabo utilizando soluciones de colorantes a diferentes concentraciones (20-280mg.L⁻¹) e intervalos de tiempo de 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120 y 180 minutos. Las soluciones fueron depositadas en matraces erlenmeyers agitadas a una velocidad de 300rpm con cantidades conocidas de adsorbente a temperatura ambiente (298 K) hasta alcanzar el equilibrio. Para conocer las concentraciones de equilibrio alcanzadas en los tiempos determinados las soluciones fueron filtradas y analizadas mediante espectrofotometría.

Para identificar los mecanismos de adsorción entre adsorbato y adsorbente, es necesario ajustar los datos experimentales obtenidos en modelos cinéticos. En este estudio los datos de equilibrio experimental de Azul Brillante FCF y Tartrazina en cáscara de arroz fueron analizados por modelos cinéticos (tabla 3.6) de Pseudo Primer Orden, Pseudo Segunda Orden, Elovich, Bangham, Modelo de Difusión Intra-partícula, a partir del programa *Statistica* y *OrigenPro 2017*.

Tabla 3. 6. Modelos cinéticos utilizados en el ajuste de datos experimentales obtenidos de la decoloración de Azul Brillante FCF y Tartrazina con cáscara de arroz

Modelo	Forma no lineal	Forma Lineal	Gráfica
Pseudo Primer Orden	$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t))$	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$	$\log(q_e - q_t)$ vs t
Pseudo Segundo Orden	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{t}{q_t}$ vs t
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$	$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln \alpha \beta + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t$	q_t vs $\ln t$
Bangham	$q_t = k_r t^{1/m}$	$\log \log \left(\frac{C_0}{C_0 - q_t m}\right) - \log \left(\frac{k_0 m}{2.303 V}\right) + \alpha \log(t)$	$\ln(q_t)$ vs $\ln(t)$

Modelo de			
Difusión intra-partícula	$q_t = k_{id}t^{1/2} + C$	$q_t = k_{id}t^{1/2} + C$	q_t vs $t^{1/2}$

3.5.4. Isoterma de Adsorción

3.5.4.1. Isotermas para Monocomponente

Las isotermas de adsorción son muy útiles para describir las interacciones entre el adsorbato y adsorbente. Para conocer la influencia de la temperatura frente a la capacidad de adsorción de la cáscara de arroz, los datos experimentales se ajustaron a ecuaciones isotérmicas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Toth y Sips (tabla 3.8) variando la temperatura de la solución a 298, 308, 318, y 328 K para cada concentración de la solución colorante (20 a 280 mg.L⁻¹), analizadas por el programa *Stadistica* y graficados en *OrigenPro 2017*.

3.5.4.2. Isotermas para Bicomponente

Los datos experimentales en sistemas de adsorción por multicomponente estuvieron representados por modelos de Langmuir modificada, Langmuir extendida, Freundlich extendida y Sips Extendida (Tabla 3.8). Este estudio fue evaluado a través de la variación de la concentración milimolar del colorante Tartrazina manteniendo constante la concentración del colorante Azul Brillante FCF, y viceversa. Los datos fueron evaluados a través del programa MATLAB y Microsoft Excel 2013.

Tabla 3. 7. Ecuaciones isotérmicas utilizadas en el ajuste de datos experimentales obtenidos en la remoción de Azul Brillante FCF y Tartrazina sobre cáscara de arroz.

Isoterma	Forma no lineal	Forma Lineal	Gráfica
Langmuir	$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log q_e$ vs $\log C_e$
Dubinin– Radushkevich	$q_e = (q_S) \exp(-B_{DR} \varepsilon^2)$	$\ln q_e = Q_S - B_{DR} \varepsilon^2$	$\ln q_e$ vs ε^2
Toth	$q_e = \frac{q_m C_e}{(K_{TO} + C_e^n)^{1/n}}$	$\ln \left(\frac{q_e}{q_m} \right) = \ln C_e - \frac{1}{n} (\ln K_{TO} + C_e)$	$\ln \left(\frac{q_e}{q_m} \right)$ versus $\ln C_e$
Sips	$q_e = \frac{Q_m (K_S C_e)^{m_S}}{1 + (K_S C_e)^{m_S}}$	$m_S \ln(C_e) = -\ln \left(\frac{q_m}{q_e} \right) + \ln K_S$	$\ln \left(\frac{q_m}{q_e} \right)$ vs $\ln C_e$

Tabla 3. 8. Modelos isotérmicos aplicados a sistema bicomponentes

Modelo	Parámetros de ajuste
Langmuir No modificada	Ninguno
$q_{ei} = \frac{b_i q_{mi} C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{ej}}$	
Langmuir Modificada	η
$q_{ei} = \frac{b_i q_{mi} \left(\frac{C_{ei}}{\eta_i} \right)}{1 + \sum_{j=1}^N b_j \left(\frac{C_{ej}}{\eta_j} \right)}$	
Langmuir Extendida	q_{max}, b
$q_{ei} = \frac{b_i q_{max} C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{ej}}$	
Freundlich Extendida	x, y, z
$q_{ei} = \frac{K_{Fi} C_{ei}^{\frac{1}{n_i} + x_i}}{1 + \sum_{j=1}^N y_j C_{ej}^{z_j}}$	
Sips Extendida	q_m, b, n
$q_{ei} = \frac{q_{mi} b_i C_{ei}^{\frac{1}{n_i}}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{ej}^{\frac{1}{n_j}}}$	

3.5.5. Parámetros Termodinámicos

A través de las constantes isotérmicas de adsorción (K_L) realizadas a temperaturas de 298, 308, 318, y 328 K se calcularon parámetros termodinámicos tales como Energía Libre de Gibbs ΔG , Entalpía ΔH° y Entropía ΔS° descritos en la tabla 3.9.

Tabla 3. 9. Ecuaciones termodinámicas utilizadas para describir el proceso de adsorción

Parámetros termodinámicos

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$$
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$
$$\ln k_c = \frac{-\Delta H^\circ}{R} * \frac{1}{T} * \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Donde T es la temperatura (K), R es la constante de gases (8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹) y K_c constante de equilibrio derivada de K_L (constante de Langmuir).

3.5.6. Funciones de Error

La calidad de la isoterma se evalúa con el ajuste de los datos experimentales que proporcionan valores de R² igual o próximos a la unidad, dicha magnitud permite considerar cuál es el mejor ajuste. La regresión lineal conjuntamente con la optimización no lineal son herramientas que permiten analizar matemáticamente parámetros isotérmicos, comúnmente se utilizan algoritmos basados en métodos de Levenberg–Marquardt o Gauss–Newton. Este procedimiento de optimización conduce a una serie de errores que permiten estimar y evaluar el ajuste de la isoterma a los datos experimentales de equilibrio. Varias funciones de error fueron utilizadas, y en cada caso se determinaron los parámetros de isoterma minimizando la función de error respectiva a través del rango de concentración estudiado. Las funciones de error empleados fueron los siguientes:

Tabla 3. 10. Lista de las diferentes Funciones de Error (Gimbert, Morin-Crini et al. 2008)

Función de Error	Abreviación	Definición/Expresión
Suma de Cuadrados de los errores	ERRSQ/SSE	$\sum_{i=1}^p (q_{e,cal} - q_{e,meas})_1^2$
Función de error fraccionario híbrido	HYBRID	$\frac{100}{p-n} \sum_{i=1}^p \left[\frac{(q_{e,meas} - q_{e,cal})^2}{q_{e,meas}} \right]_i$
Desviación estándar porcentual de Marquardt	MPSD	$100 \left(\sqrt{\frac{1}{p-n} \sum_{i=1}^p \left[\frac{(q_{e,meas} - q_{e,cal})^2}{q_{e,meas}} \right]_i} \right)$
Error relativo promedio	ARE	$\frac{100}{p} \sum_{i=1}^p \left \frac{(q_{e,cal} - q_{e,meas})}{q_{e,meas}} \right $
Suma de los errores absolutos	EABS	$\sum_{i=1}^p q_{e,cal} - q_{e,meas} _i$
Chi-Cuadrado	χ^2	$\sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,cal} - q_{e,meas})^2}{q_{e,meas}}$

4. Resultados e interpretación

4.1. Caracterización del Material Adsorbente

4.1.1. Análisis Granulométrico

El análisis Granulométrico se realizó con la finalidad de separar las partículas constitutivas de la cáscara de arroz, de tal manera, que se puedan conocer las cantidades por tamaño presentes en el peso total de la muestra. De acuerdo a la Figura 4.1 la cáscara de arroz exhibió una distribución granulométrica considerablemente en un rango de 0.840 a 0.074 mm, correspondiente a N° de tamices 20-200 ASTM-E-11.

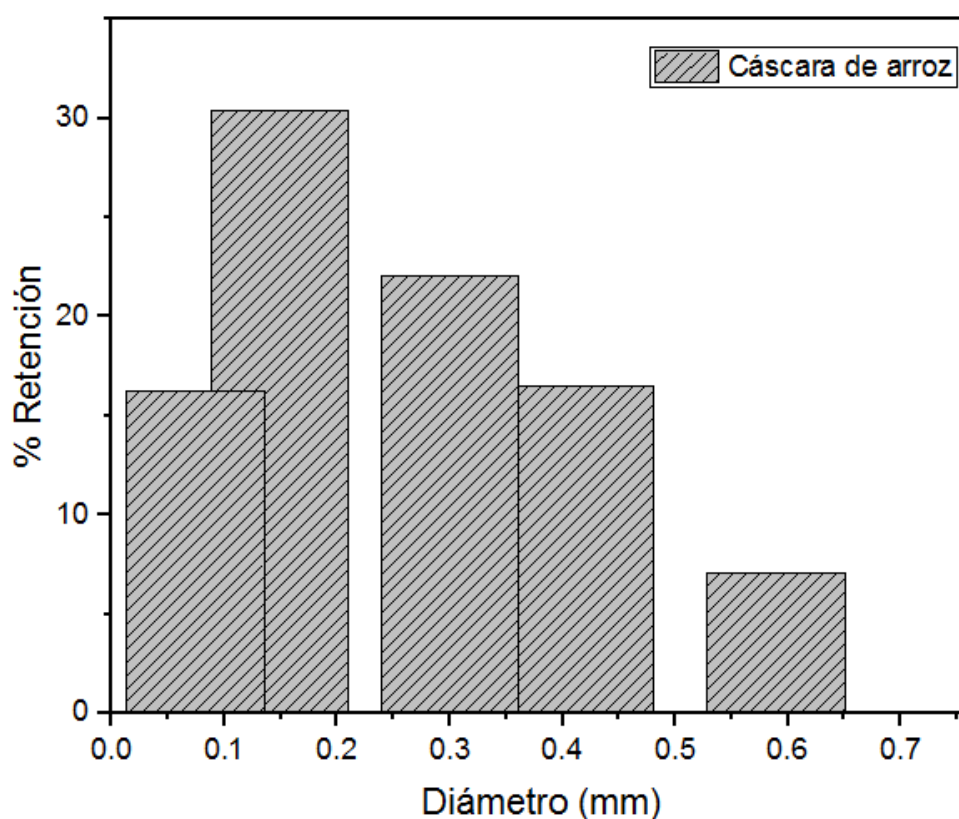


Figura 4. 1. Composición granulométrica de la cáscara de arroz

Los resultados presentados en la Figura 4.1 revelaron que la cáscara de arroz contiene mayor cantidad de partículas entre 0.149 y 0.420 mm, representando el 68.95% del total de la cáscara de arroz. Para estudios de adsorción el tamaño de partícula es un parámetro importante; puesto que al presentar áreas de superficies altas (0.840-0.420 mm), podrían impedir el acceso de las moléculas del colorante.

Por otra parte al presentar partículas con áreas superficiales bajas (0.074 mm), estas causarían resistencia contra la adsorción de las moléculas, al compactarse con la solución acuosa. Estudios de adsorción presentados por Selim Erdoğan et al. (Erdoğan, Akmil Başar et al. 2017) reportaron el efecto del tamaño de partícula de carbones activados en todo el proceso de adsorción, respaldando este estudio. Por tanto, el tamaño de partícula utilizado estaría comprendido entre 0.149 y 0.420 mm, asegurándose la homogeneidad de la partícula y una mayor área de transferencia de masa.

4.1.2. Determinación del Punto de Carga Cero (pH_{zpc})

El pH_{zpc} corresponde al punto de inicio en la selección del valor del pH ideal para la remoción eficaz de la solución colorante. Específicamente, si el pH del medio presenta valores mayores que el punto de carga cero, existe un predominio de cargas negativas en la superficie del adsorbente, en tanto, valores de pH menores del punto de carga cero generan superficies con cargas positivas.

Los resultados experimentales pH_{zpc} se encuentran ilustrados en la Figura 4.2.

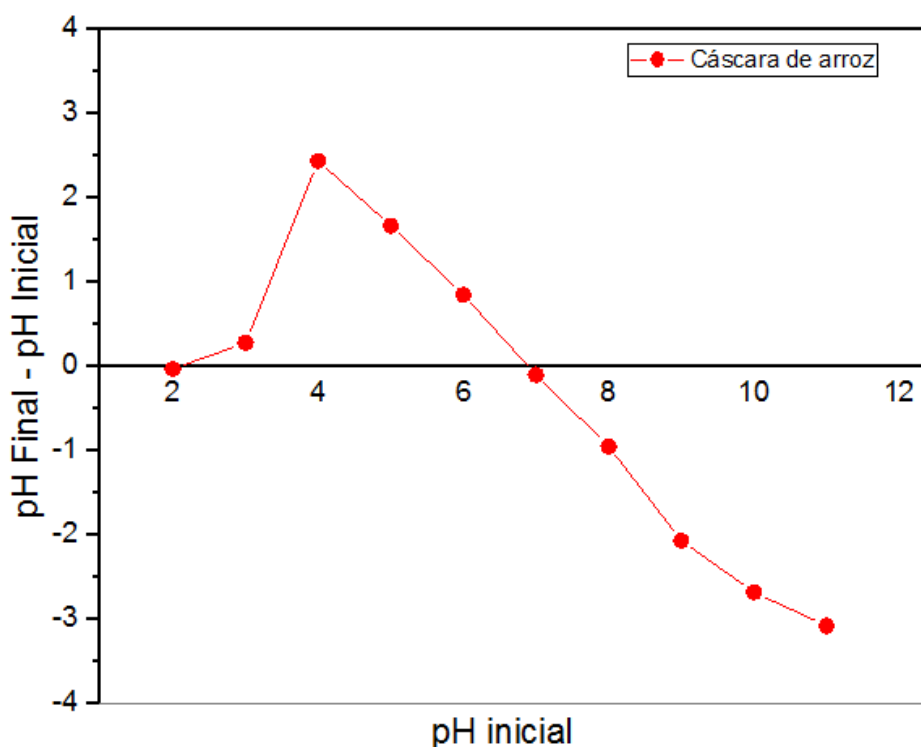


Figura 4. 2. Determinación del punto de carga cero en la cáscara de arroz

En la Figura 4.2 se puede observar que la curva intercepta el eje de las X en un valor próximo a 7, dicho valor corresponde al punto de carga cero de la cáscara de arroz. Por tanto, se considera que la concentración de sitios básicos es ligeramente mayor que la concentración de sitios ácidos.

4.1.3. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Los cambios estructurales de la cáscara de arroz antes y después del proceso de adsorción fueron analizados por espectroscopia infrarroja, la cual proporciona información sobre la estructura química y los grupos funcionales de la superficie del material adsorbente. La Figura 4.3 muestra el espectro de la cáscara de arroz pura y la cáscara de arroz saturada con colorante Azul Brillante FCF, Tartrazina y el espectro de la mezcla de ambos colorantes.

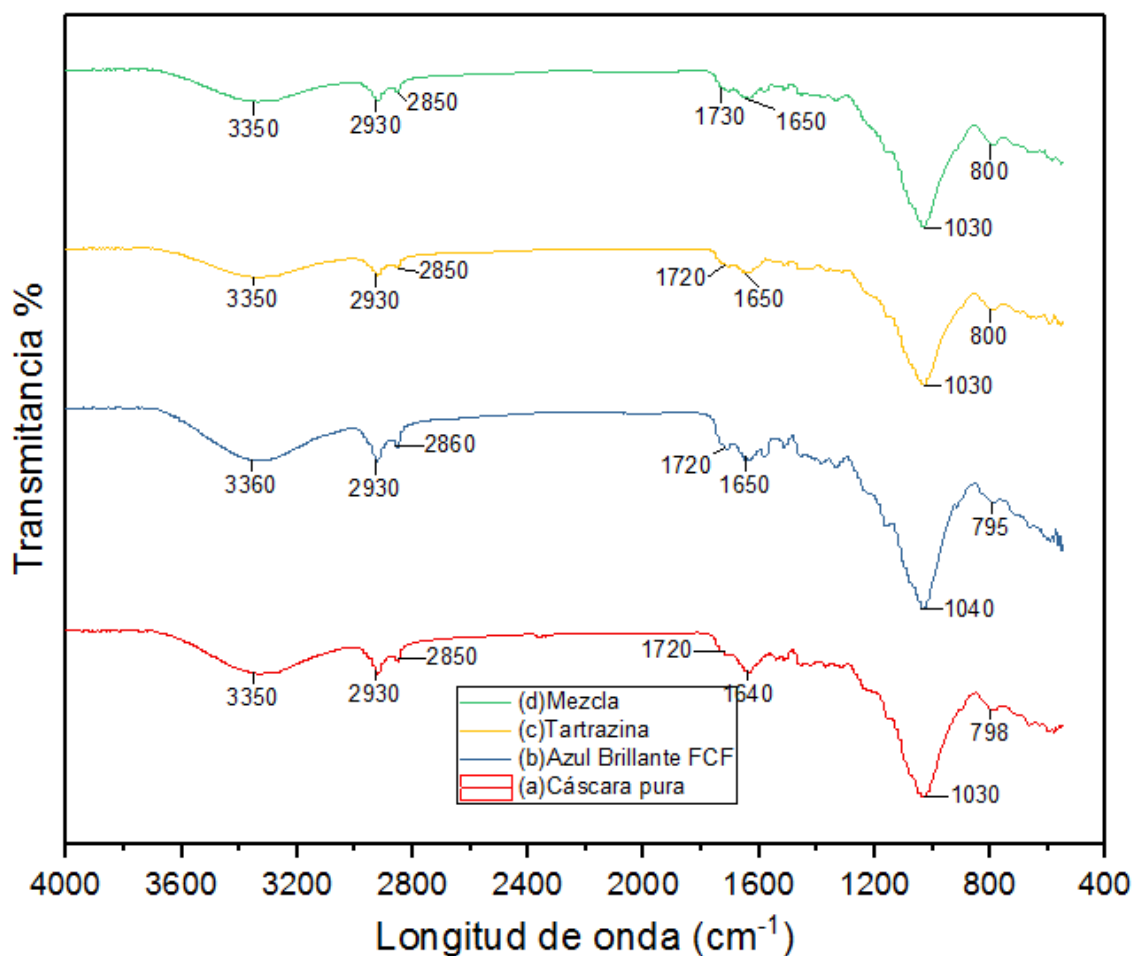


Figura 4. 3. FTIR de (a) cáscara de arroz pura, (b) cáscara saturada con colorante Azul Brillante FCF, (c) cáscara saturada con Tartrazina y (d) cáscara saturada con la mezcla de ambos colorantes

En la figura 4.3, el espectro de la cáscara de arroz pura se caracteriza por una banda ancha entre 3700 y 3000 cm^{-1} , esta banda de adsorción se encontró alrededor de la región de 3350 cm^{-1} , y se le puede atribuir a las vibraciones de estiramiento de los enlaces de O-H en moléculas de agua, unidas por puentes de hidrógeno, o grupos OH presentados en celulosa, hemicelulosa, y lignina. Las bandas de 2850 cm^{-1} y 2910 cm^{-1} se le atribuyen a enlaces alifáticos C-H en los grupos $-\text{CH}_3$ y CH_2 en las estructuras de celulosa, hemicelulosa y lignina, respectivamente. Cerca de 1700 cm^{-1} , se observada un pequeño pico debido a (C = O) vibraciones de estiramiento de cetonas, aldehídos, lactonas o grupos carboxilo; la débil intensidad de este pico indica que la cáscara de arroz contiene una pequeña cantidad de grupo carboxilo. La banda de 1643.06 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de deformación del agua. La posición y la asimetría de estas bandas en números de onda inferiores, indican la presencia de enlaces de hidrógenos fuertes. La banda de mayor intensidad, se presentó aproximadamente a 1030.89 cm^{-1} lo que indica la existencia de tetrámeros de siloxano; además dicha banda está caracterizada por vibración de estiramiento de C-O en celulosa / hemicelulosa y lignina, que explica la naturaleza lignocelulósica de la cáscara de arroz. La alta intensidad de ese pico en la región 1200 a 1000 probablemente ocurrió por la superposición de vibraciones del enlace C-OH y enlace Si-O en los grupos siloxano (Si-O-Si), así mismo, estos grupos son confirmados por la banda ubicada a 781 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de estiramiento de Si-O conjuntamente con las bandas localizadas a longitudes de onda superiores.

La Tabla 4.1 muestra los grupos funcionales localizados en las bandas de absorción de la cáscara de arroz.

Tabla 4. 1. Características espectrales de FTIR de cáscara de arroz antes y después de la adsorción de colorantes Azul Brillante FCF, Tartrazina y Mezcla

Pura	Cáscara de arroz			Grupos Involucrados
	Colorante Azul Brillante FCF	Colorante Tartrazina	Mezcla de colorantes	
3350	3360	3350	3350	Estiramiento de enlaces O-H
2930	2930	2930	2930	Estiramiento de enlaces C-H
2850	2860	2850	2850	Vibraciones de estiramiento C = O
1720	1720	1730	1730	C = O vibraciones de estiramiento de los enlaces en los grupos aldehído de hemicelulosa.
1640	1650	1650	1650	O-H enlace de absorción del agua.
1030	1040	1030	1030	Vibraciones del enlace Si-O-Si
798	795	800	800	Vibración de estiramiento Si-O

Espectros de FTIR analizados antes y después del proceso de adsorción de colorante Azul Brillante FCF, Tartrazina y la mezcla de ambos son comparados en la Figura 4.3. Los espectros resultaron ser visualmente idénticos, es decir, la adsorción de los colorantes no modificó la estructura química del material adsorbente. La Figura 4.3 muestra las bandas correspondientes al adsorbente puro(a) y adsorbente saturado con las soluciones colorantes (b, c, d), las cuales son diferenciadas únicamente por la intensidad de su longitud. Similares resultados reportó la adsorción de iones de cobre a través de la cáscara de arroz (Nakbanpote, Goodman et al. 2007) y Adsorción de plomo por carbón activado desarrollado a partir de cáscara de arroz (Youssef, Ahmed et al. 2015).

4.1.4. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Este estudio de caracterización permitió identificar la morfología presentada en varias regiones de la superficie del adsorbente, así como también los componentes principales que la conforman.

La Figura 4.4 muestra la microscopia electrónica de barrido aplicada a las partículas del material adsorbente.

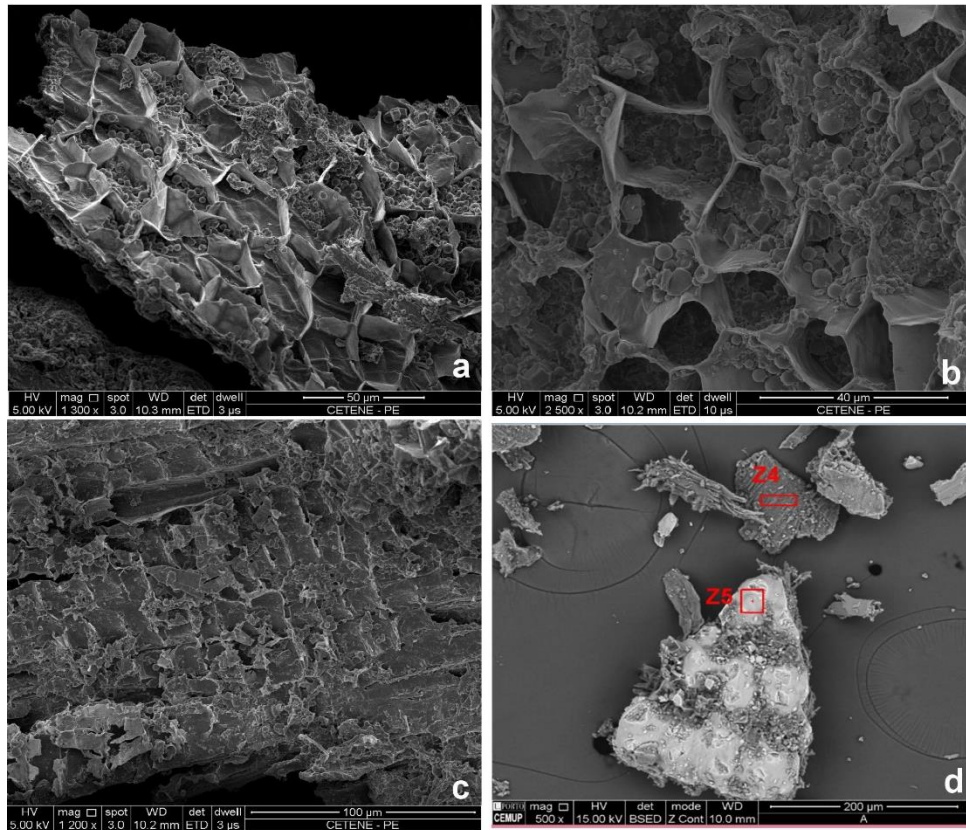


Figura 4. 4. Microfotografías SEM de cáscara de arroz

Las micrográficas en la Figura 4a-b-c presentan ondulaciones que están formados por protuberancias regularmente espaciadas. La superficie tiene una estructura porosa y paredes extremadamente gruesas, estos incluyen asperezas y agrietamiento de partículas. Este análisis de superficie morfológico permite identificar la presencia de poros heterogéneos y cavidades que proporcionan una gran superficie para que las moléculas del colorante puedan ser atrapadas y adsorbidas en la superficie del adsorbente. La Figura 4.5 muestra los espectrogramas de la energía dispersiva con microanálisis de rayos X (EDS) de las regiones de partículas (Figura 4d). La región Z5, está compuesta por silicio que proporciona una barrera de protección para el grano de arroz (Fávaro, Lopes et al.

2010), siendo el responsable de una adhesión insuficiente entre los grupos funcionales de la superficie de la cáscara de arroz con otros compuestos (Ndazi, Karlsson et al. 2007). La región Z4 en cambio, presenta una capa protectora compuesta de ceras, hemicelulosa y lignina; la presencia de impurezas en la Z4 del adsorbente afecta las propiedades de adhesión de la cáscara de arroz química y físicamente. Por tanto, el material adsorbente es muy heterogéneo en términos de composición, presentando en la región Z4 zonas más oscuras compuestas por Carbono (C), Oxígeno, Calcio (Ca) y Magnesio (Mg) y zonas más claras representadas por Silicio en la región Z5. Los resultados ilustrados coinciden con la composición química de la cáscara de arroz expuesta en informaciones bibliográficas (Genieva, Turmanova et al. 2008, Fernandes, Calheiro et al. 2016)

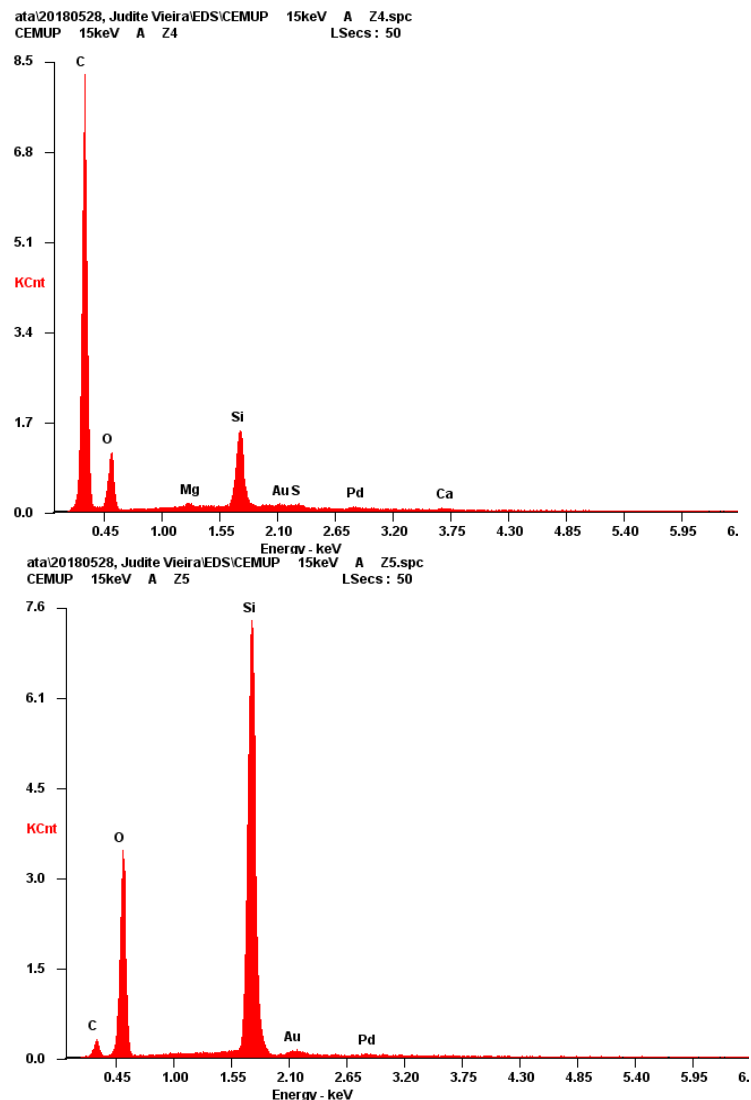


Figura 4. 5. Espectros EDS de la cáscara de arroz: región interna (Z4) y externa (Z5).

4.2. Estudio del proceso de Adsorción

4.2.1. Validación del Método Analítico

Para determinar la concentración de los colorantes presentes en soluciones acuosas, es necesario desenvolver un método analítico para su cuantificación. Este método debe ser validado para garantizar que los resultados obtenidos sean seguros, confiables y fácilmente interpretables.

Para la validación de la curva de calibración se procedió a la elaboración de cinco curvas en un rango de concentración de 5-30 mg.L⁻¹ para Azul Brillante FCF y de 5-50 mg.L⁻¹ para Tartrazina, quienes fueron analizadas por Espectrofotómetro UV-Vis (Thermo Scientific – Evolution 60S).

Las Tablas 4.2 y 4.3 muestran las medias de las absorbancias, el desvío de padrón la dispersión de los datos mediante el test de Grubb para cada colorante.

Tabla 4. 2. Parámetros de validación del método analítico para Azul Brillante FCF (AZ1)

Concentración mg.L ⁻¹	Medias de las Absorbancias	Desvío Padrón	Teste de Grubb's		Coeficiente de Varianza (%)	LQ	LD	R ²
			G<	G>				
5	0.4722	0.00402	1.043	1.193	0.8524	0.388	0.128	0.9959
10	1.112	0.00696	1.005	1.436	0.6263			
15	1.6514	0.01112	1.564	1.222	0.6738			
20	2.1748	0.00501	1.155	1.235	0.2308			
25	2.6274	0.01013	1.322	1.045	0.3859			
30	3.09	0.01754	1.083	1.254	0.5680			

Tabla 4. 3. Parámetros de validación del método analítico para Tartrazina (AM5)

Concentración mg.L ⁻¹	Medias de las Absorbancias	Desvío Padrón	Teste de Grubb's		Coeficiente de Varianza (%)	LQ	LD	R ²
			G<	G>				
5	0.232	0.00547	0.913	1.643	2.3609	1.225	0.404	0.9998
10	0.4578	0.0085	1.258	1.072	1.8752			
15	0.6818	0.00486	0.986	1.274	0.7140			
20	0.9002	0.00277	1.153	1.369	0.3083			
25	1.13	0.00524	1.526	1.144	0.4641			
30	1.3464	0.00320	1.371	1.122	0.2384			
35	1.5682	0.00825	1.235	1.429	0.5266			
40	1.7704	0.00194	1.231	1.334	0.1101			
45	2.0322	0.008378	0.979	1.170	0.4123			
50	2.2512	0.00370	1.135	1.297	0.1644			

La desviación estándar obtenida en la validación del método analítico para colorante AZ1 (Tabla 4.2) se encuentra entre 0.00402-0.01754 en el rango de concentraciones analizadas (5-30mg.L⁻¹), esto indica que la dispersión de los datos con respecto a la media, es mínima. Un comportamiento similar presentó la desviación estándar obtenida de las medias del colorante AM5, cuyo desvío padrón se encontró entre 0.00547-0.00370. La curva analítica del colorante AZ1 fue analizada a partir de 5-30mg.L⁻¹ presentando un R² de 0.9959. Para el colorante Tartrazina la curva de calibración fue analizada en un rango de concentración de 5-50 mg.L⁻¹, obteniendo un R² de 0.9998. Según Organismos de Regulación como ANVISA e INMETRO (NAPOLEÃO 2015) coeficientes superiores de 0.90 y 0.99 son aceptables; por ende las curvas de calibración pueden ser utilizadas en la determinación de la concentración de ambos colorantes, al presentar un buen ajuste de correlación de datos. Los coeficientes de varianza presentados en la Tabla 4.2 y 4.3 para colorantes AZ1 y AM5 presentaron coeficientes inferiores al 20% (Horwitz and Albert 2006, NAPOLEÃO 2015), por lo que el método utilizado es preciso. Los Límites de Cuantificación y Determinación para Azul Brillante FCF presentaron un valor de 0.388 y 0.128; mientras que para Tartrazina fue de 1.225 y 0.404. Estos valores permiten identificar en que rango las concentraciones presentan mediciones cuantitativamente precisas (LQ) y hasta qué punto la concentración puede ser detectada con fiabilidad pero con margen de error (LD).

4.2.2. Estudio del pH

El pH de la solución es un parámetro importante en los procesos de adsorción. Este factor influye en la carga superficial del adsorbente, grado de ionización del adsorbato y la disociación de varios grupos funcionales en sitios activos del adsorbente (Wawrzkievicz and Hubicki 2009). El efecto del pH en la eliminación de los colorantes Azul Brillante FCF (AZ1) y Tartrazina (AM5) se muestra en la Figura 4.6.

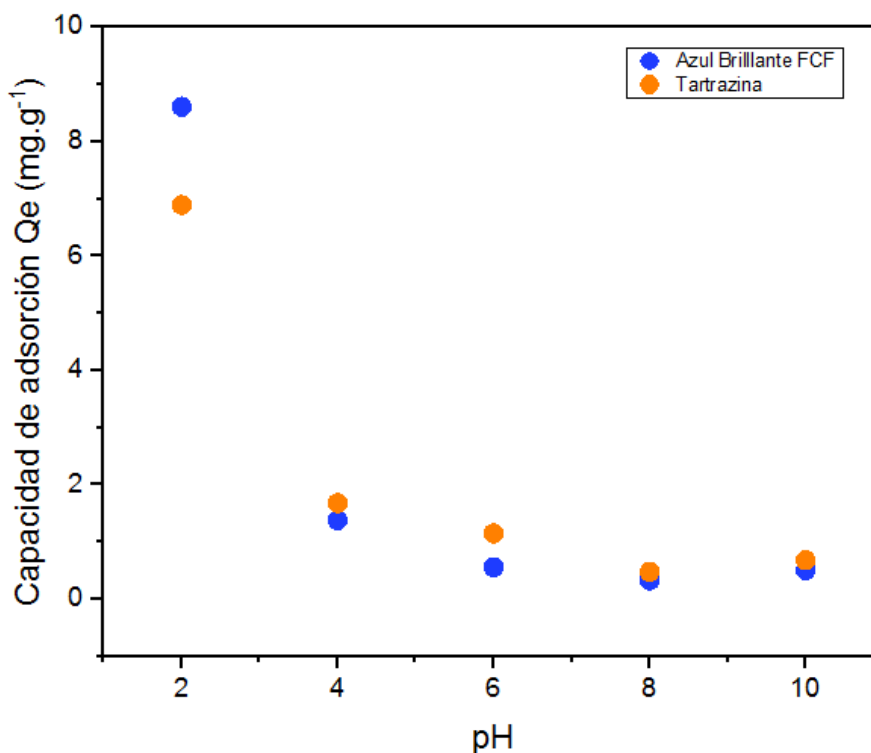


Figura 4. 6. Influencia del pH en la solución colorante Azul Brillante FCF y Tartrazina ($C_o=100 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=2-10$; $m_{\text{ads}}=1 \text{ g}$; $t=180 \text{ min}$; $V_{\text{sol}}=100 \text{ ml}$; $T=298 \text{ K}$)

En la Figura 4.6 se puede constatar que la capacidad de adsorción es fuertemente dependiente del pH de la solución. La adsorción de los colorantes AZ1 y AM5 se estudiaron en un intervalo de pH de 2 a 10 a una temperatura de 298 K durante tres horas. En este estudio la mayor remoción de los colorantes AZ1 y AM5 se logró a pH 2, teniendo una capacidad de adsorción de 8.61 y 6.89 mg.L^{-1} , respectivamente. Este aumento se debe a que existe una fuerza de atracción electrostática significativamente alta entre la superficie cargada positivamente (adsorción de iones H^+) de la cáscara de arroz y los colorantes aniónicos. Este efecto es producido por la disociación de las moléculas de

colorantes AZ1 y AM5 formando aniones sulfonatos DSO_3^- que se incrementa en medios ácidos.

La cáscara de arroz presentó un pH_{zpc} de 7; por ende, a medida que aumenta el pH del sistema (pH_0 4-10), el número de sitios con carga positiva del adsorbente disminuye y la superficie del adsorbente se carga negativamente. Por tanto, la capacidad de adsorción de la cáscara de arroz es afectada por el incremento de iones de OH^- que compiten eficazmente con las moléculas de los colorantes, ocasionando repulsión electrostática.

4.2.3. Estudio de la dosis del Adsorbente

La variación de la masa del adsorbente de 0.2 a 3 gramos influye en la cantidad de colorante adsorbido. El efecto de la dosificación del adsorbente de la cáscara de arroz sobre la remoción de los colorantes Azul Brillante FCF (AZ1) y Tartrazina (AM5) a pH_0 2 es mostrado en la Figura 4.7.

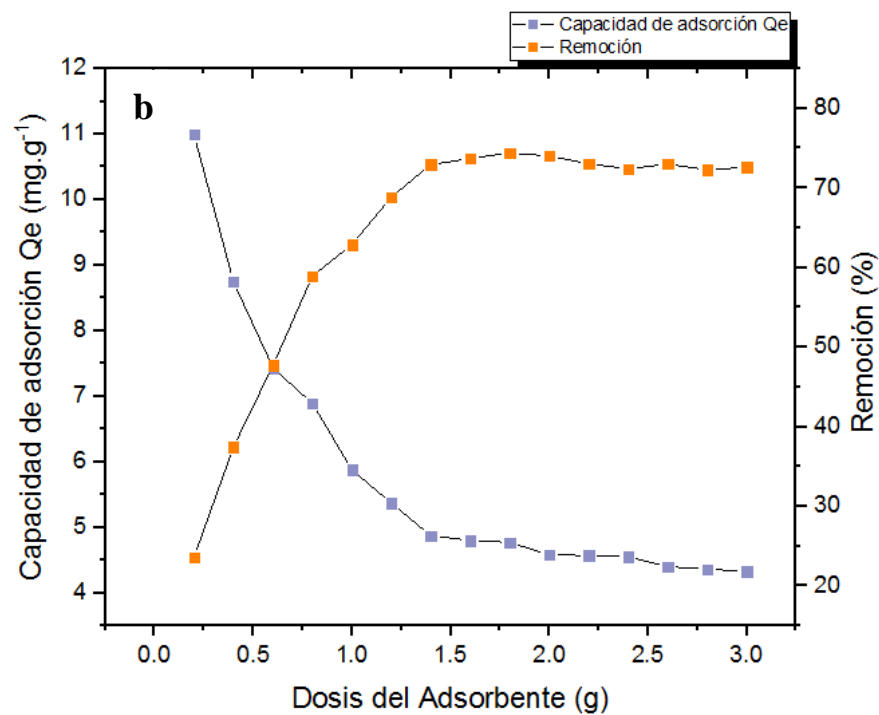
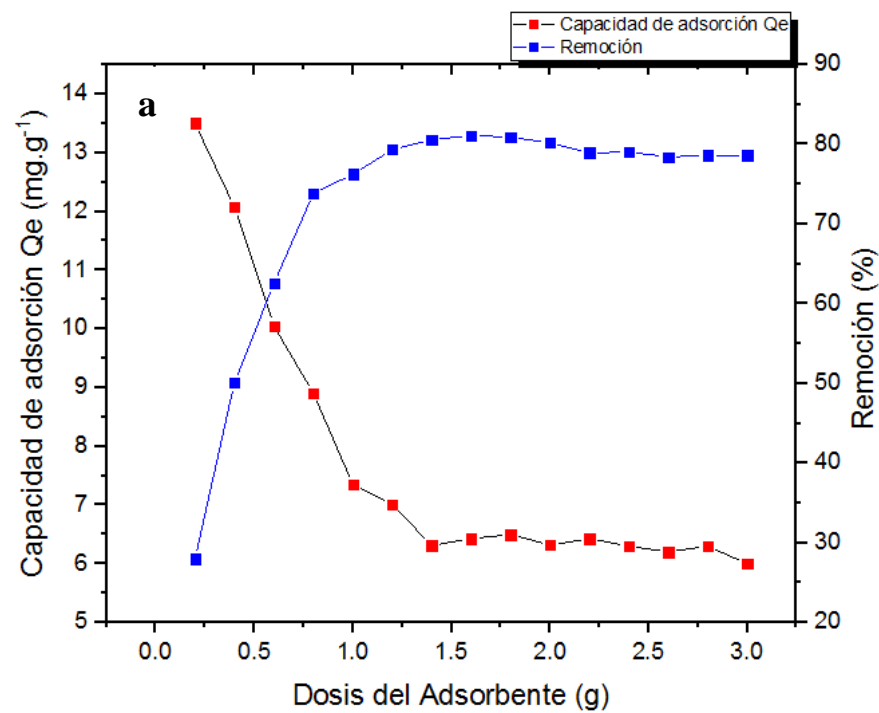


Figura 4. 7. Dosis óptima de la cáscara de arroz para la remoción de (a) Azul Brillante FCF (AZ1) y (b) Tartrazina (AM5) ($C_o= 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=2$; $m_{\text{ads}}=0.2\text{-}3 \text{ g}$; $t= 180 \text{ min}$; $V_{\text{sol}}=100\text{ml}$; $T=298 \text{ K}$)

El aumento de la dosificación del adsorbente a una concentración fija (100 mg.L^{-1}) de AZ1 y AM5 proporciona más sitios de adsorción disponibles, los cuales permanecen insaturados durante la reacción, es decir, cuanto mayor sea la dosis del adsorbente, mayor será el volumen de efluente que una masa fija de cáscara de arroz puede purificar.

Como se puede observar en la Figura 4.7 la cantidad de colorante adsorbido disminuyó con el aumento en masa de la cáscara de arroz. Para AZ1 la capacidad de adsorción disminuye de 13.50 a 6.0 mg.g^{-1} , teniendo un comportamiento similar para la remoción de AM5 de 11.0 a 4.33 mg.g^{-1} de acuerdo a la dosis establecida (Tabla 3.5). La disminución de la capacidad de adsorción $q_e(\text{mg.g}^{-1})$ con el aumento de la masa de adsorbente se debe a la división en el flujo o al gradiente de concentración entre la concentración de soluto en la solución y la concentración de soluto en la superficie del adsorbente. Otra razón por la cual la capacidad se ve afectada es la interacción de las partículas, como resultado de altas dosis de adsorbente, lo que conduciría a una disminución en el área superficial total del adsorbente y un aumento en la longitud del camino difusional (Özacar and Şengil 2005). De este modo, al aumentar la masa de adsorbente, la capacidad del adsorbente se reduce, lo que provoca una disminución del valor de q_e . No obstante, el porcentaje de colorante adsorbido aumentó de 28.01% a 78.63% AZ1, similar comportamiento presentó el colorante AM5 teniendo un aumento de 23.56 a 72.59% de remoción.

La Figura 4.7 muestra la relación entre la capacidad de adsorción y porcentaje de remoción de los colorantes AZ1 y AM5 con la dosis del adsorbente. A medida que aumenta la dosis del adsorbente la capacidad de adsorción disminuye hasta cierto límite, en cambio, el porcentaje de remoción aumenta hasta alcanzar un valor constante. Por lo tanto, la dosis de adsorbente ideal escogida fue de 1.4 gramos, ya que este valor, es el punto de equilibrio donde se alcanza el mayor porcentaje de remoción de AZ1 (80.60%) y AM5 (72.94%), así como también, se obtiene una buena capacidad de adsorción de la cáscara de arroz en AZ1 (6.31 mg.g^{-1}) y AM5 (4.87 mg.g^{-1}).

4.3. Estudio cinético de adsorción

4.3.1. Efecto del tiempo de contacto del Adsorbente

Se procedió a evaluar el efecto del tiempo de contacto entre el contaminante y el adsorbente. Una adsorción rápida del contaminante sumado al establecimiento del equilibrio en un periodo de tiempo corto, define la eficacia del adsorbente para su uso en el tratamiento de aguas residuales.

Las Figuras 4.8 y 4.9 representan la adsorción de colorantes Azul Brillante FCF (AZ1) y Tartrazina (AM5) a través de la cáscara de arroz en función del tiempo de contacto (3-180 min) y a diferentes concentraciones iniciales (20-280 mg.L⁻¹).

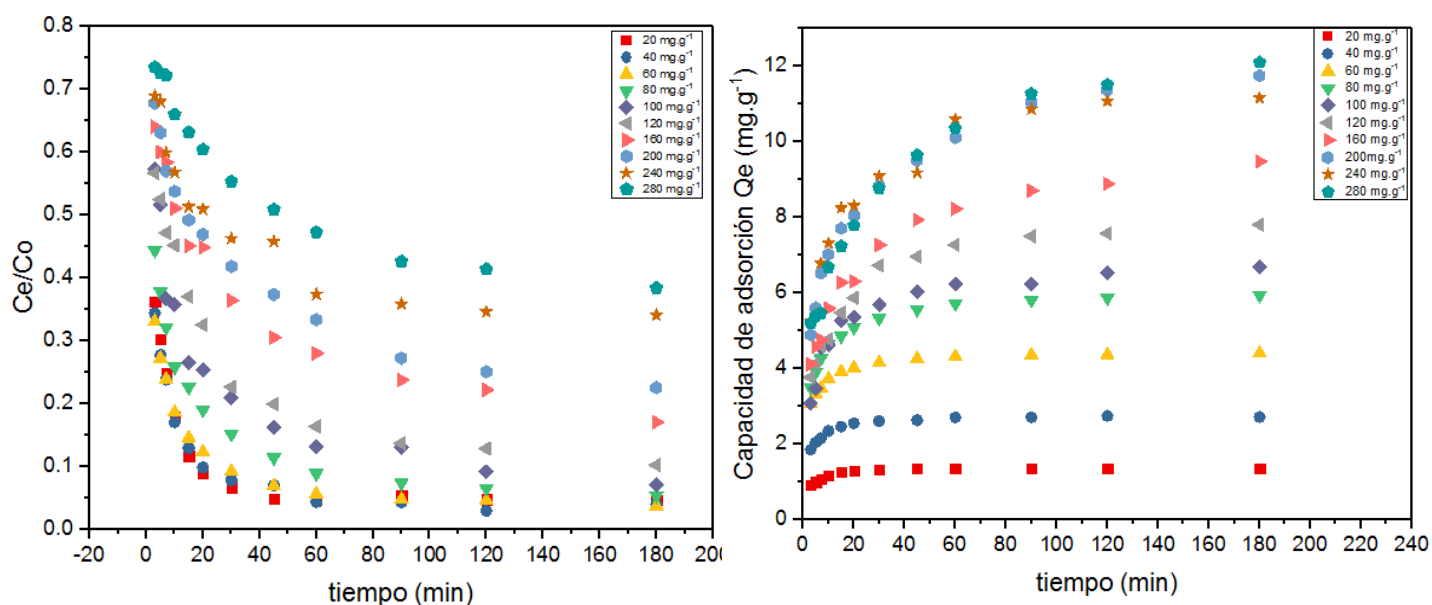


Figura 4.8. Determinación del tiempo de equilibrio en la remoción del colorante Azul Brillante FCF (AZ1) ($C_o=20-280$ mg.L⁻¹; pH=2; $m_{ads}=1.4$ g; $t= 3-180$ min; $V_{sol}=100$ ml; T=298 K)

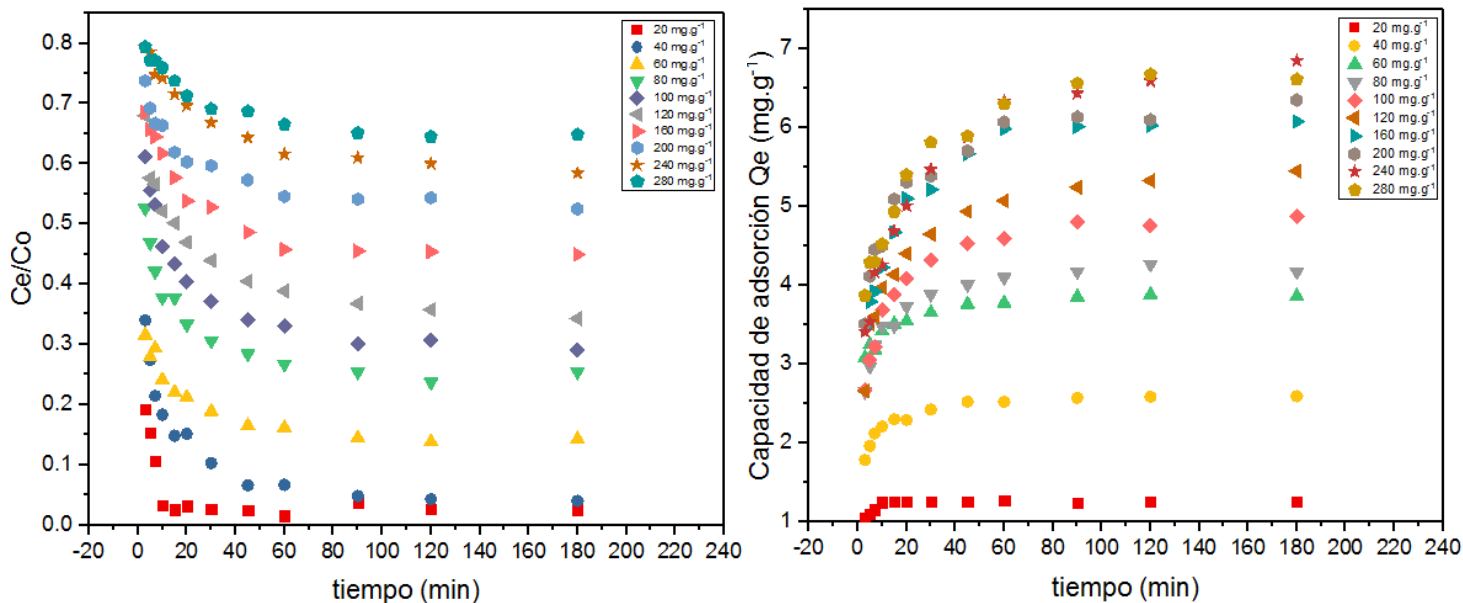


Figura 4. 9. Determinación del tiempo de equilibrio en la remoción del colorante Tartrazina (AM5) ($C_o=20-280 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=2$; $m_{\text{ads}}=1.4 \text{ g}$; $t= 3-180 \text{ min}$; $V_{\text{sol}}=100\text{ml}$; $T=298 \text{ K}$)

Los datos experimentales del colorante AZ1 representados en la Figura 4.8 revelan que la adsorción de las especies de adsorbato fue rápida, es decir, una vez transcurrido el tiempo de 3 a 60 minutos, la concentración inicial disminuyó rápidamente con el tiempo. Así mismo la Figura 4.9 muestra la rápida adsorción del colorante AM5 en un rango de tiempo de 3 a 90 minutos. Esto se debió a la presencia de un gran número de sitios disponibles en las etapas iniciales del proceso.

Una vez transcurrido los 60 y 90 minutos para AZ1 y AM5, respectivamente; la capacidad de adsorción a partir de los tiempos posteriores (120-180 min) se mantiene constante, es decir, a medida que el tiempo transcurre las tasas de adsorción se vuelven más lentas, esto se debe a que las moléculas del colorante atraviesan la superficie interior del adsorbente provocando la saturación de los sitios de unión, y por ende alcanzan el equilibrio.

Las concentraciones iniciales de $20-280 \text{ mg.L}^{-1}$, evaluadas tanto para el colorante AZ1 y AM5, mostraron que el tiempo de contacto fue independiente de las concentraciones iniciales de las soluciones colorantes. Para AZ1 la adsorción alcanzó el equilibrio dentro de los 60 minutos de contacto con el adsorbente con una capacidad de $1.35 \text{ a } 10.36 \text{ mg.g}^{-1}$; mientras que, el colorante AM5 mantuvo una tasa de adsorción

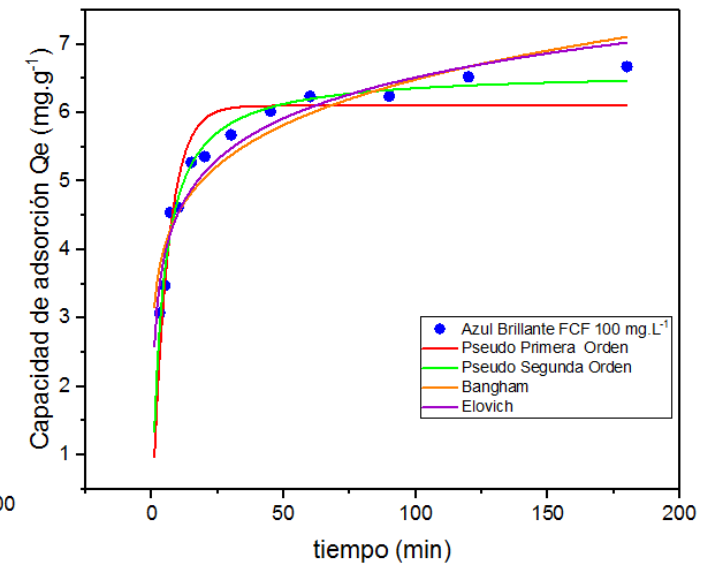
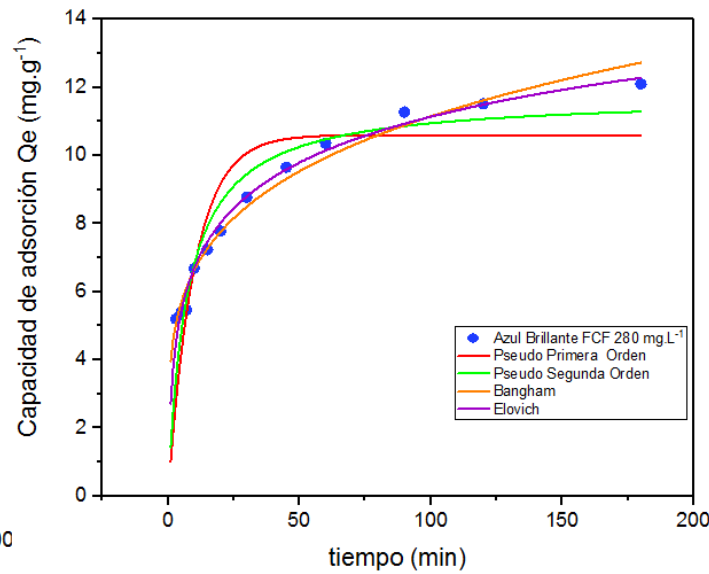
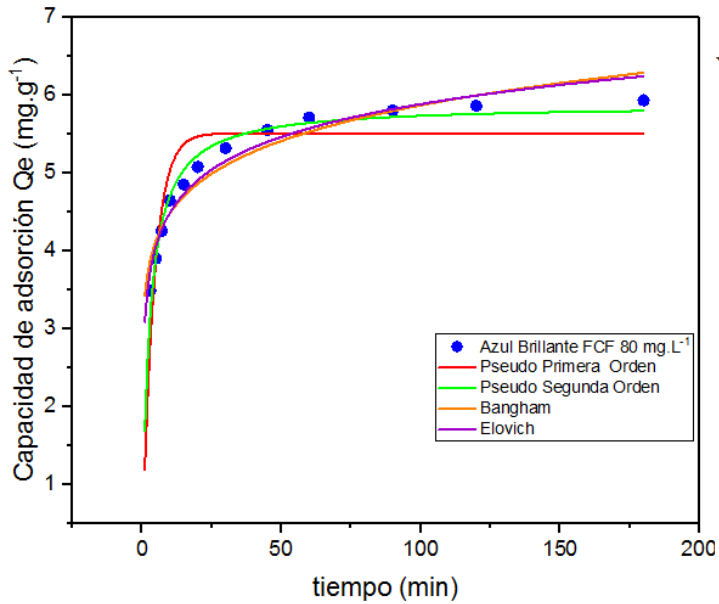
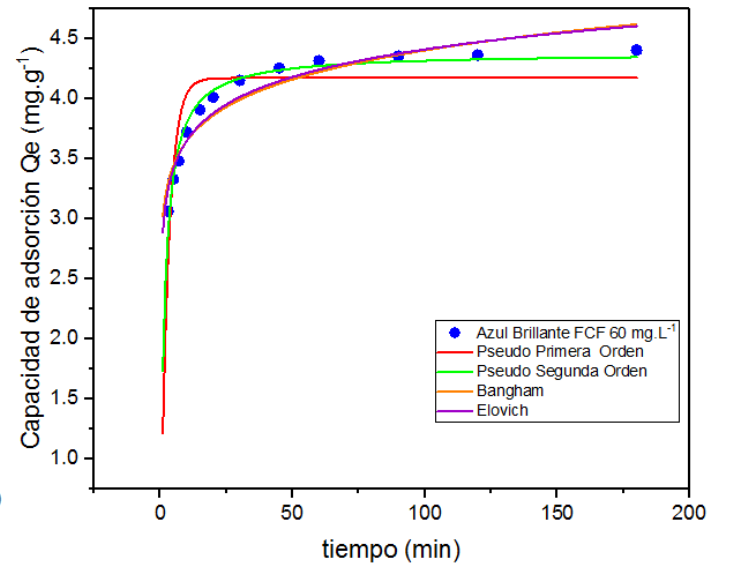
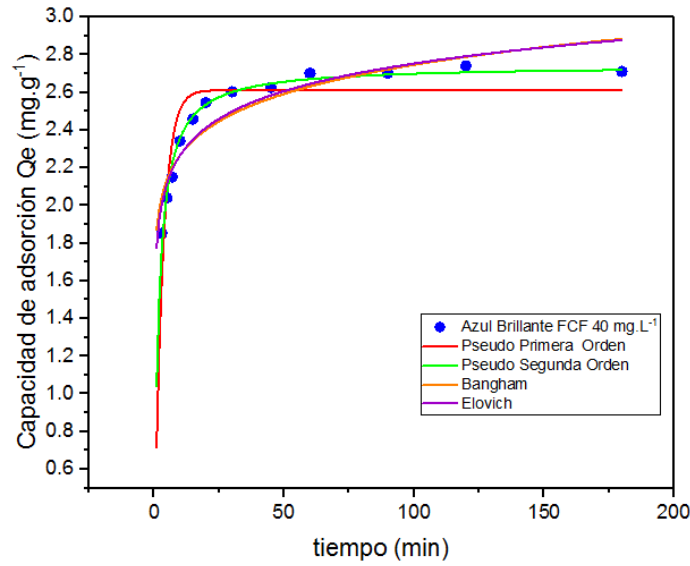
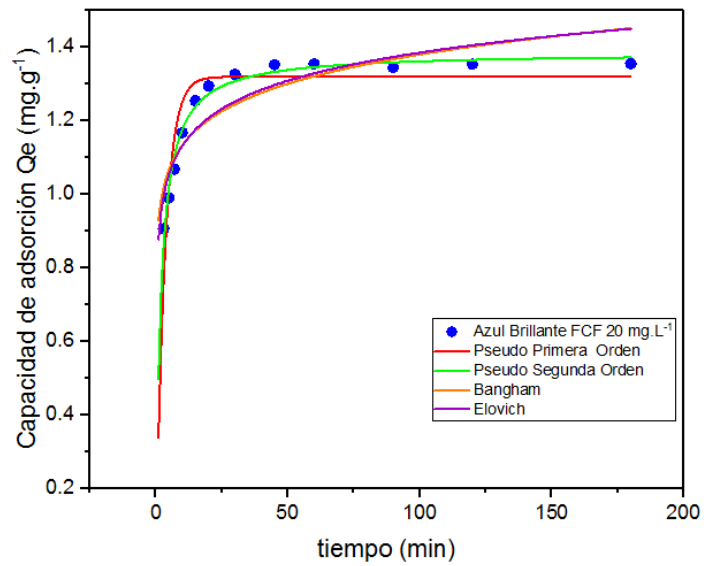
constante a partir de los 90 minutos con capacidades de 1.24 a 6.56 mg.g⁻¹, en el rango de concentración inicial 20-280mg.L⁻¹

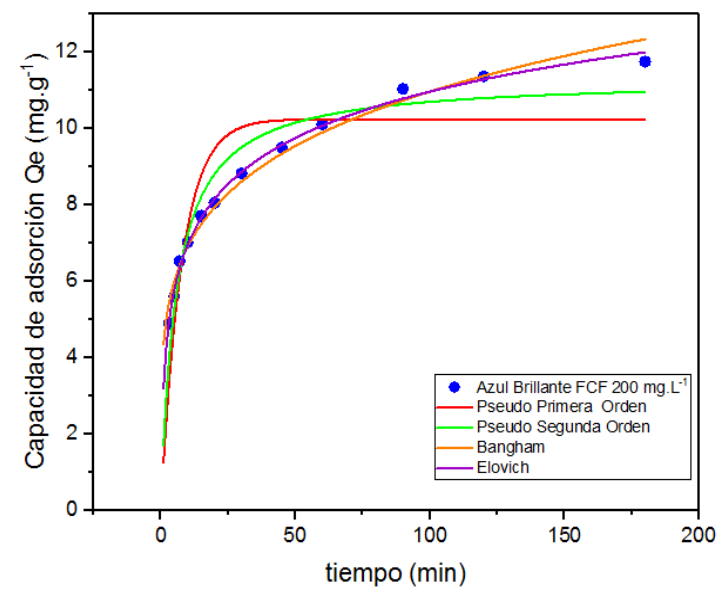
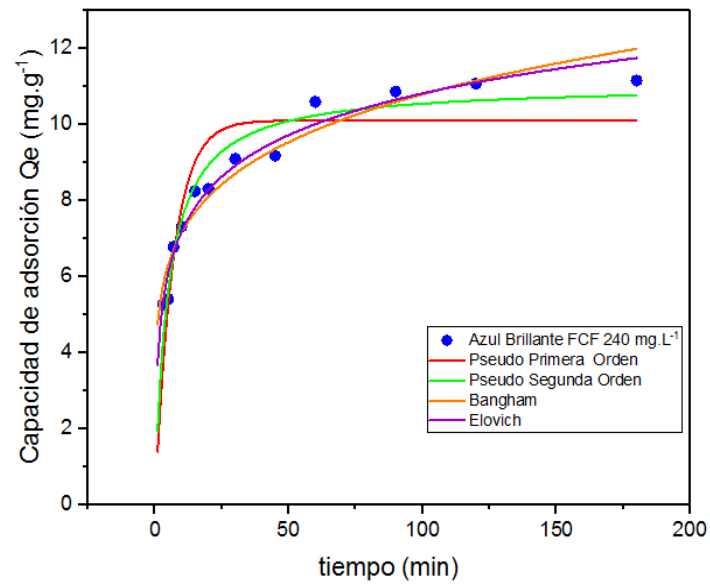
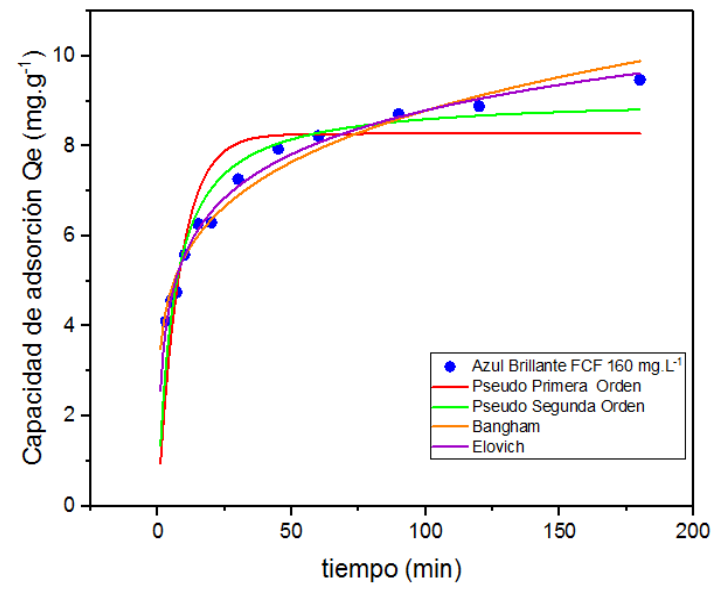
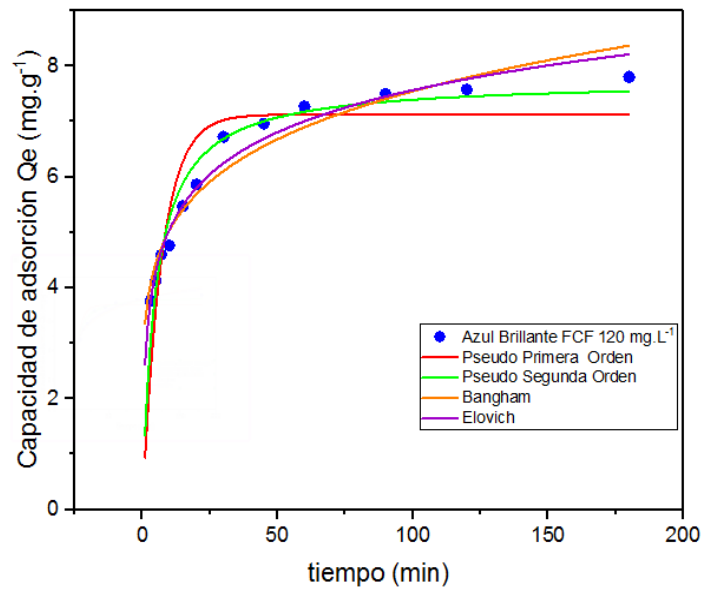
Podemos observar en las Figuras 4.8 y 4.9, existe un aumento de la capacidad de adsorción de 1.35 a 10.36 mg.g⁻¹ y de 1.24 a 6.56 mg.g⁻¹ en concentraciones iniciales (20-280mg.L⁻¹) de colorantes AZ1 y AM5, respectivamente. Esto se origina, porque a medida que aumentaba la concentración inicial del colorante (20-280mg.L⁻¹), la fuerza motriz proporcionada para superar todas las resistencias de transferencias de masas entre la fase acuosa y sólida se incrementaba.

4.3.2. Modelos cinéticos

Con el propósito de examinar el mecanismo de control que rige el proceso de adsorción, fueron evaluados diferentes modelos cinéticos como Pseudo Primer Orden (Ecuación de Lagergren), Pseudo Segundo Orden (ecuación de Ho y McKay), ecuación de Elovich, Bangham y modelo de difusión intra-partícula (ecuación Weber y Morris). El ajuste de los datos experimentales a dichas ecuaciones cinéticas permite identificar si el proceso es de superficie de adsorción, mecanismo de difusión o reacción química.

Los datos experimentales tanto de Azul Brillante FCF (AZ1) y Tartrazina (AM5) obtenidos de los ajustes de los modelos cinéticos estudiados están representados en las Figuras 4.10- 4.11.





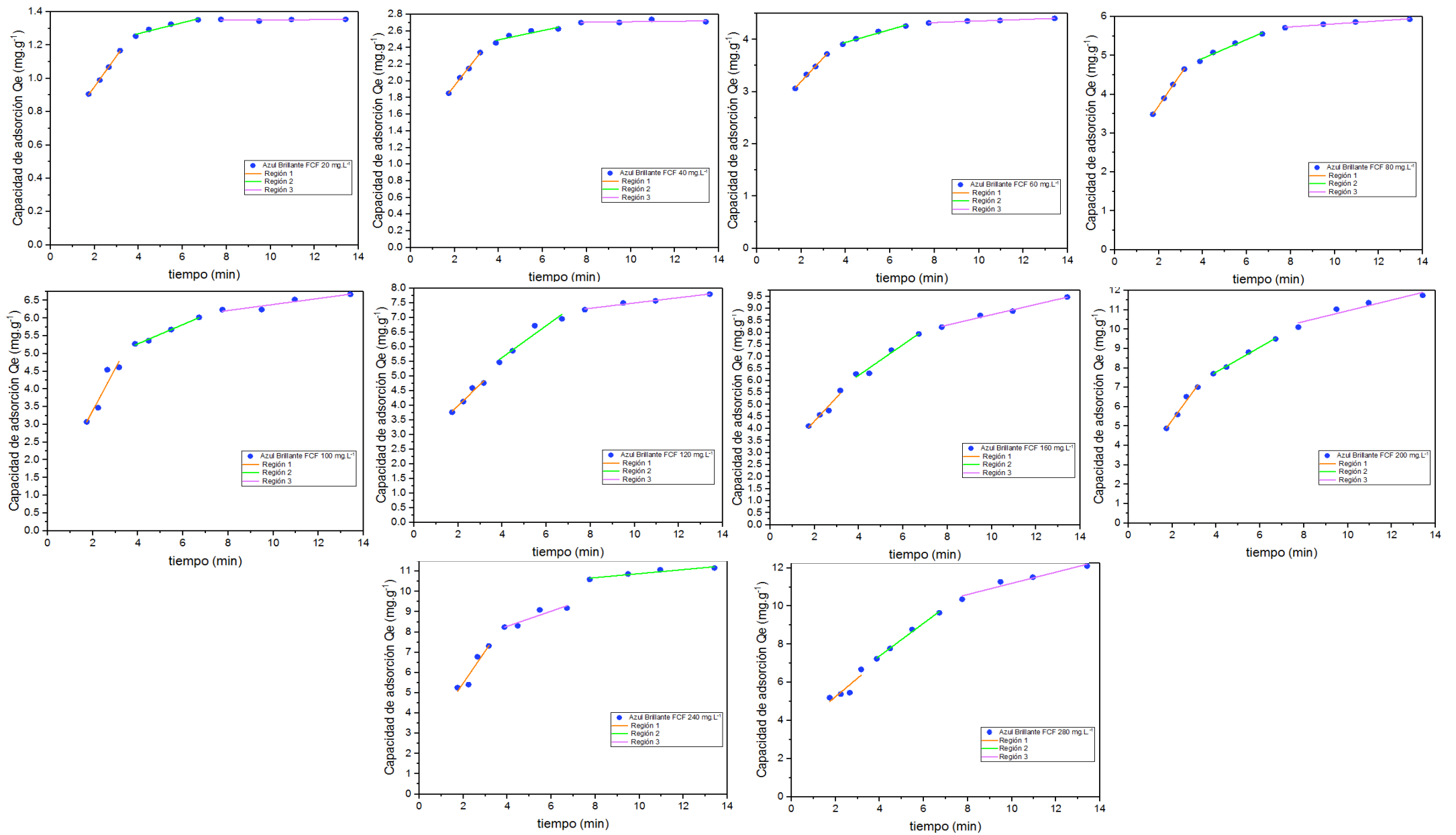
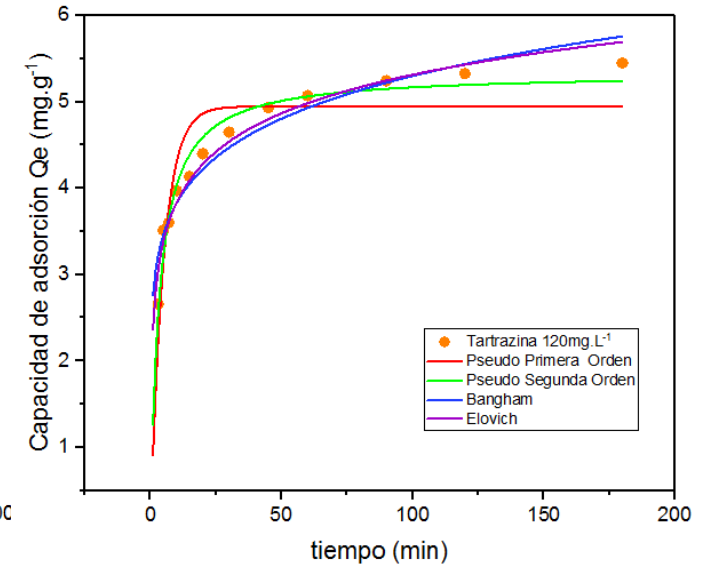
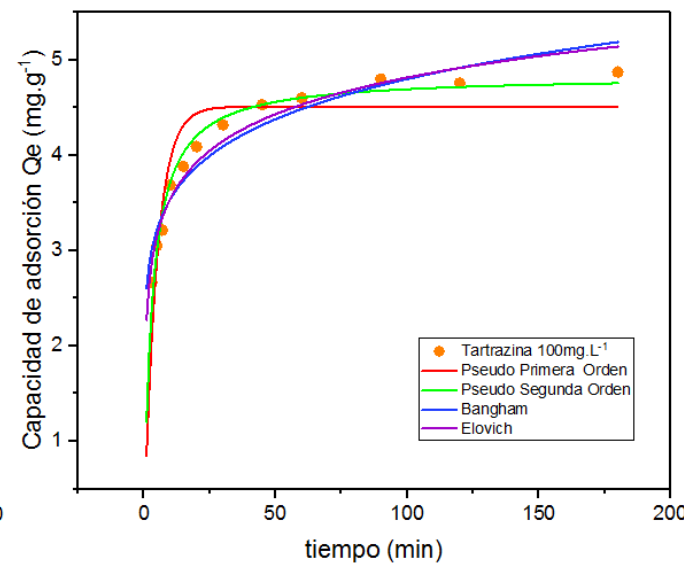
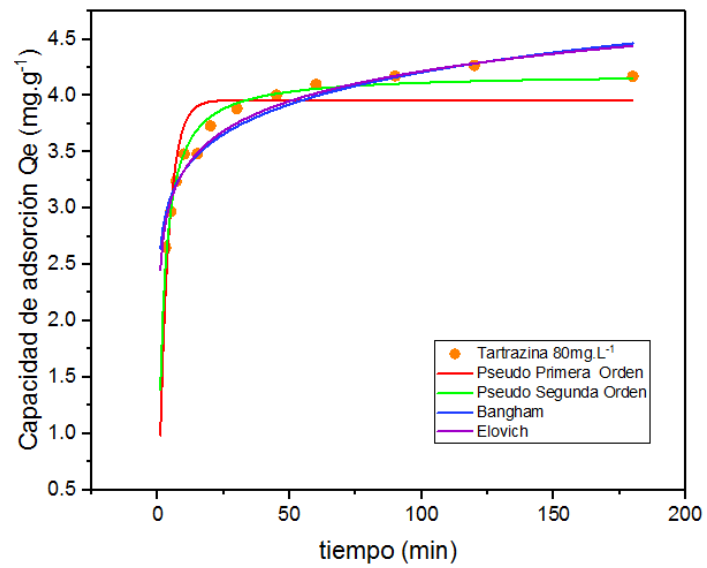
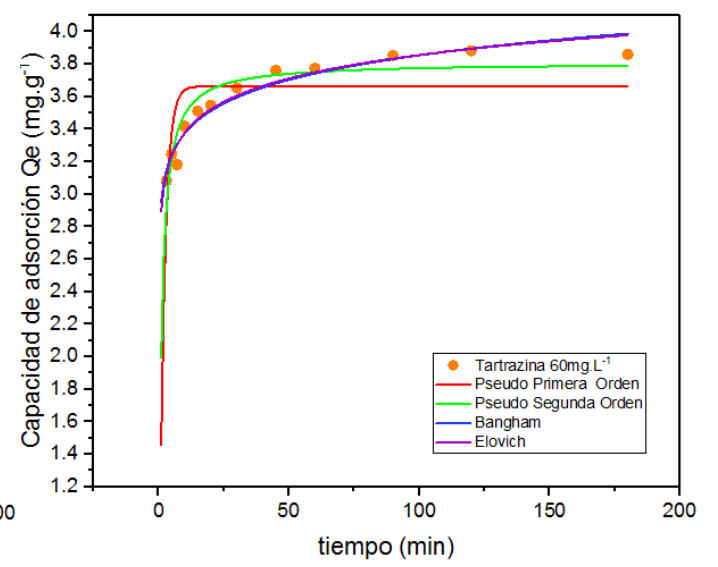
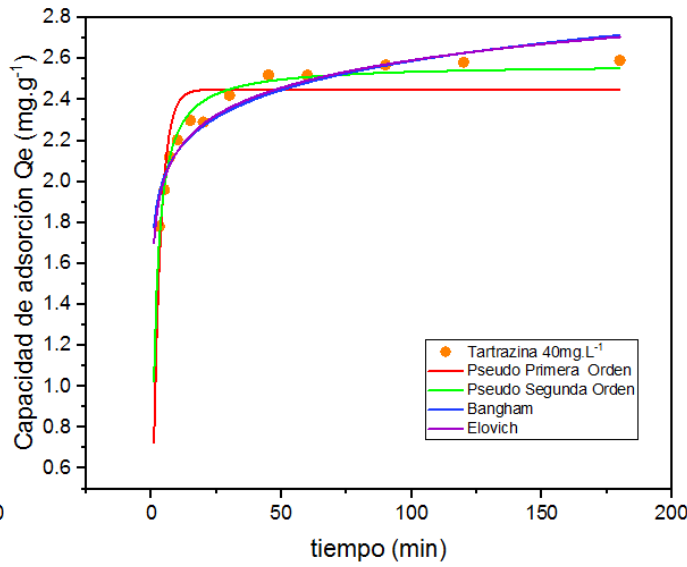
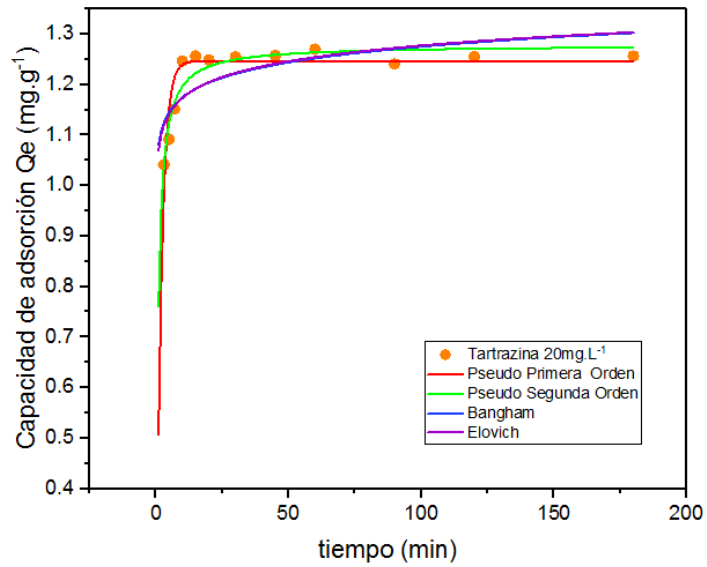
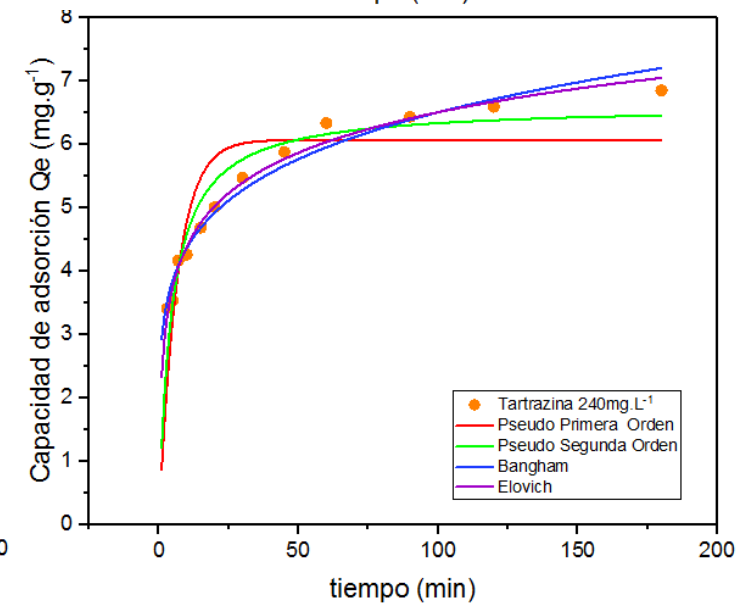
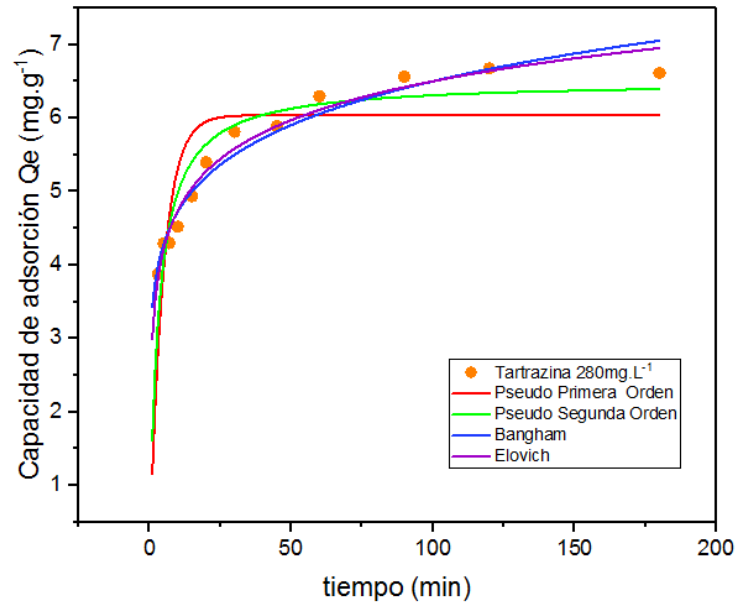
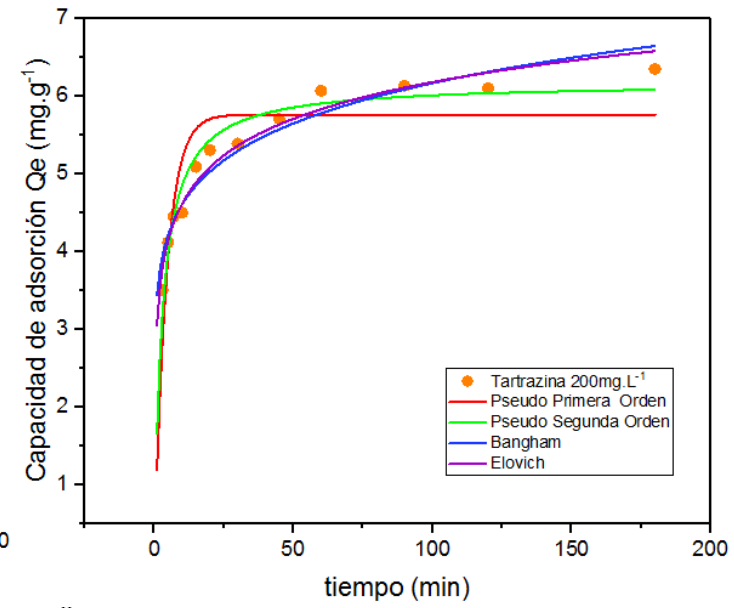
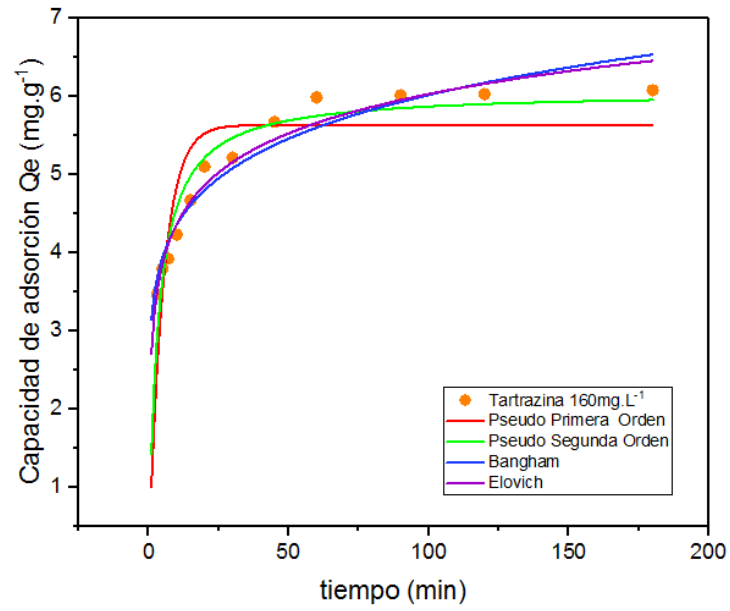


Figura 4. 10. Cinética de adsorción de colorante AZ1 ajustado a modelos cinéticos en cáscara de arroz ($C_0=20-280$ mg.L⁻¹; pH=2; $m_{ads}=1.4$ g; $t=3-180$ min; $V_{sol}=100$ ml; $T=298$ K)





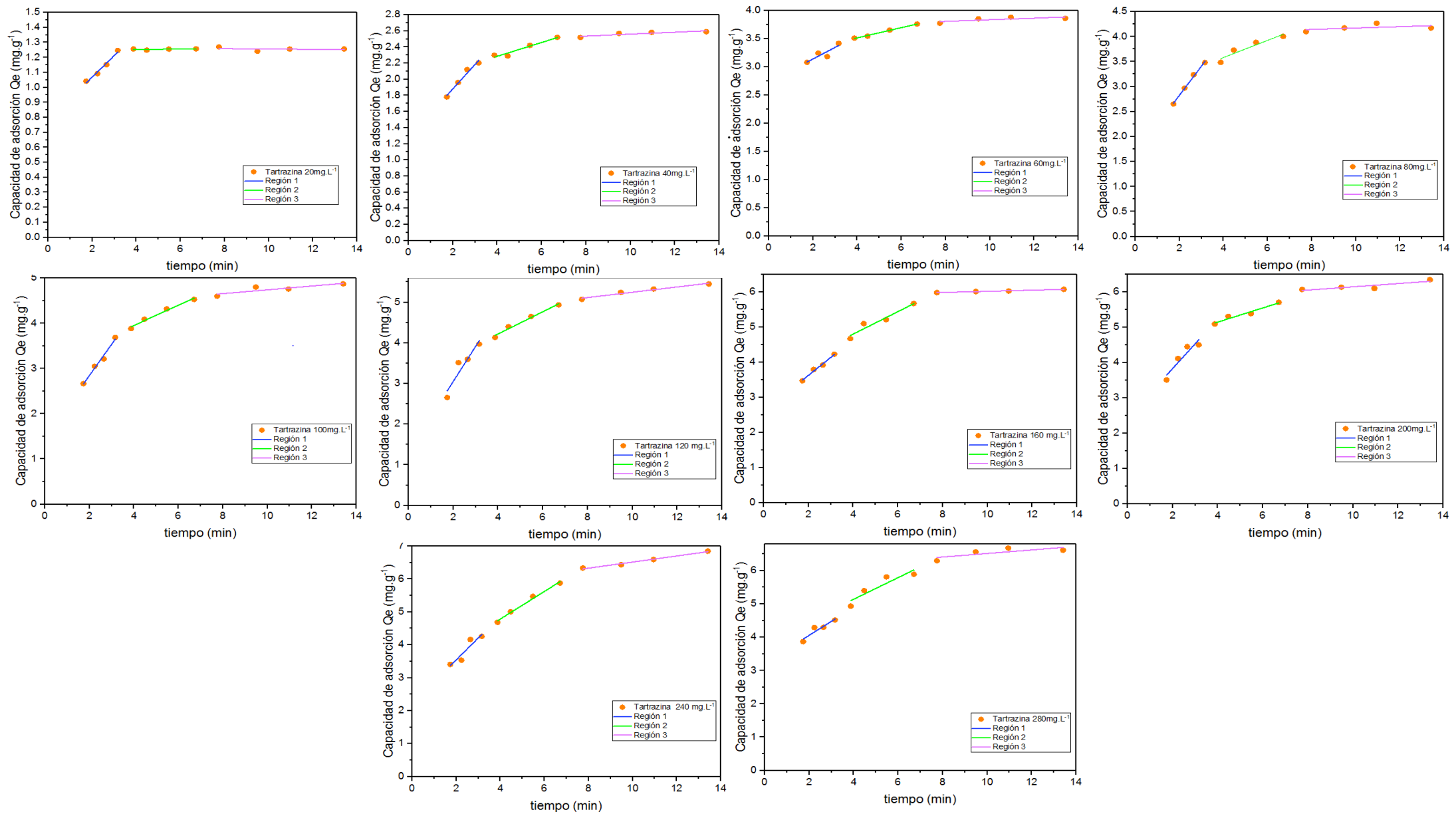


Figura 4. 11. Cinética de adsorción de colorante AM5 ajustado a modelos cinéticos en cáscara de arroz ($C_o=20-280\text{mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=2$; $m_{\text{ads}}=1.4\text{ g}$; $t= 3-180\text{min}$; $V_{\text{sol}}=100\text{ml}$; $T= 298\text{ K}$)

Para identificar el mecanismo que controla la velocidad de adsorción de los colorantes Tartrazina (AM5) y Azul Brillante FCF (AZ1) en cáscara de arroz, fueron evaluados por modelos cinéticos de Pseudo de Pseudo Primer Orden, Pseudo Segundo Orden, Elovich, Bangham y Difusión intra-partícula

Los datos experimentales ajustados a los modelos cinéticos, así como los cálculos de errores están representados en las Tabla 4.4 y 4.7.

Tabla 4. 4. Constantes cinéticas de adsorción de Azul Brillante FCF en cáscara de arroz

Colorante Azul Brillante FCF										
Parámetros	20 mg.L⁻¹	40 mg.L⁻¹	60 mg.L⁻¹	80 mg.L⁻¹	100 mg.L⁻¹	120 mg.L⁻¹	160 mg.L⁻¹	200 mg.L⁻¹	240 mg.L⁻¹	280 mg.L⁻¹
qe,exp (mg g⁻¹)	1.35	2.70	4.32	5.71	6.24	7.27	8.22	10.11	10.59	10.36
Pseudo Primer Orden										
<i>q_{calc}</i> (mg g ⁻¹)	1.32	2.61	4.17	5.51	6.10	7.13	8.27	10.25	10.11	10.60
<i>k₁</i> (min ⁻¹)	0.296	0.321	0.343	0.244	0.172	0.142	0.123	0.129	0.148	0.099
<i>R</i> ²	0.86	0.81	0.74	0.80	0.89	0.80	0.79	0.78	0.80	0.77
Pseudo Segundo Orden										
<i>q_{calc}</i> (mg. g ⁻¹)	1.39	2.74	4.38	5.88	6.61	7.74	9.09	11.30	11.05	11.74
<i>k₂</i> (mg. g ⁻¹ min ⁻¹)	0.40	0.22	0.15	0.068	0.039	0.027	0.019	0.016	0.019	0.012
<i>R</i> ²	0.98	0.98	0.97	0.97	0.98	0.94	0.93	0.93	0.94	0.91
Elovich										
<i>α</i> (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	312.13	922.80	2002.19	97.26	16.26	10.80	7.26	9.07	14.51	5.86
<i>β</i> (g mg ⁻¹)	9.06	4.72	3.02	1.64	1.16	0.911	0.710	0.570	0.631	0.513
<i>R</i> ²	0.82	0.88	0.92	0.95	0.93	0.97	0.99	0.996	0.97	0.98
Bangham										
<i>k</i> (min ⁻¹)	0.93	1.87	3.02	3.42	3.17	3.36	3.49	4.34	4.74	3.95
<i>A</i>	0.086	0.083	0.082	0.117	0.156	0.176	0.201	0.201	0.179	0.225

$(mg.g^{-1}min^{-1})$										
R^2	0.78	0.85	0.90	0.92	0.89	0.94	0.97	0.98	0.94	0.98
Difusión Intra-partícula										
Región 1										
k_{pi} $(mg.g^{-1}min^{-1})$	0.183	0.337	0.455	0.817	1.19	0.732	0.989	1.55	1.58	0.972
C	0.585	1.27	2.29	2.08	1.01	2.52	2.34	2.23	2.32	3.31
R^2	0.999	0.997	0.996	0.999	0.88	0.96	0.95	0.98	0.90	0.77
Región 2										
k_{pi} $(mg.g^{-1}min^{-1})$	0.033	0.055	0.122	0.242	0.273	0.544	0.637	0.645	0.099	0.859
C	1.14	2.27	3.46	3.96	4.18	3.46	3.67	5.21	9.89	3.95
R^2	0.94	0.85	0.98	0.98	0.99	0.92	0.96	0.995	0.90	0.99
Región 3										
k_{pi} $(mg.g^{-1}min^{-1})$	6.30E-4	0.003	0.015	0.038	0.085	0.090	0.214	0.278	0.373	0.293
C	1.35	2.68	4.21	5.43	5.54	6.60	6.59	8.18	6.79	8.27
R^2	0.090	0.148	0.97	0.98	0.89	0.98	0.99	0.90	0.86	0.94

Tabla 4. 5. Funciones de error de los modelos cinéticos aplicados en el estudio de adsorción de colorante Azul Brillante FCF

Colorante	Concentración inicial	Modelo Cinético	Función Error					
			ERRSQ	HYBRID	MPSD	ARE	EABS	Chi-square
Azul Brillante FCF	20	Pseudo Primer Orden	0.040176476	0.3848191	6.1346206	4.20160238	0.56655286	0.03848191
		Pseudo Segundo Orden	0.005876644	0.05407907	2.2559572	1.74717881	0.24026631	0.00540791
		Elovich	0.049912061	0.42087744	6.03841066	4.95974913	0.71220765	0.04208774
		Bangham	0.060551561	0.52352912	6.82793605	5.47769461	0.77791838	0.05235291
		Difusión intra-partícula	0.000420538	0.00333604	0.51709292	0.41134898	0.06094286	0.0003336
	40	Pseudo Primer Orden	0.184110626	0.83410339	6.212667	4.5421313	1.25959143	0.08341034
		Pseudo Segundo Orden	0.015303317	0.07309711	1.8840221	1.19817087	0.32071828	0.00730971
		Elovich	0.115169575	0.49012705	4.62247561	3.65860478	1.04376561	0.04901271
		Bangham	0.145981549	0.63525503	5.32568235	4.13270479	1.16757743	0.0635255
		Difusión intra-partícula	0.00382042	0.01514895	0.77756247	0.6206453	0.18526429	0.00151489
	60	Pseudo Primer Orden	0.582976162	1.59868553	6.67871543	5.18435723	2.34672143	0.15986855
		Pseudo Segundo Orden	0.062539011	0.18102614	2.30718996	1.62201518	0.7171159	0.01810261
		Elovich	0.175313393	0.455481	3.47617396	2.83170822	1.31509636	0.0455481
		Bangham	0.235221735	0.62453122	4.11808142	3.27384596	1.50578214	0.06245312
		Difusión intra-partícula	0.002706247	0.00712187	0.43579789	0.31999744	0.14608429	0.00071219
	80	Pseudo Primer Orden	1.491544069	3.24946885	8.58909453	6.41925731	3.69053286	0.32494688
		Pseudo Segundo Orden	0.197095669	0.4505175	3.27917984	2.29287413	1.29274145	0.04505175
		Elovich	0.353625407	0.74119899	4.03469187	3.13973095	1.8177042	0.0741199
		Bangham	0.589164577	1.29012009	5.44614219	4.09554129	2.32629098	0.12901201
		Difusión intra-partícula	0.006421415	0.0125872	0.49828635	0.37417791	0.22908143	0.00125872
100	Pseudo Primer Orden	1.739662219	3.63662867	9.12519725	6.7179275	3.97642714	0.36366287	
	Pseudo Segundo Orden	0.336123212	0.75016609	4.22675473	3.14428733	1.76254055	0.07501661	
	Elovich	1.002804749	2.30802516	7.57664775	5.65622094	3.16532291	0.23080252	

	Bangham	1.664214822	4.02714831	10.2755041	7.19945206	3.94378641	0.40271483
	Difusión intra-partícula	0.231160588	0.52597712	3.4945469	1.9001501	1.04462857	0.05259771
120	Pseudo Primer Orden	4.648526477	9.60408832	14.5301077	9.99492564	6.30119857	0.96040883
	Pseudo Segundo Orden	1.287269931	2.84002662	8.09038494	4.86931078	2.93998537	0.28400266
	Elovich	0.692627164	1.05857029	4.10341943	3.02149616	2.27203494	0.10585703
	Bangham	1.385111495	2.23458783	6.21145744	5.02535574	3.54984821	0.22345878
	Difusión intra-partícula	0.140527955	0.2281606	1.95304339	1.3213524	0.92019286	0.02281606
160	Pseudo Primer Orden	7.914243063	13.8059745	16.2507308	10.934303	7.97816286	1.38059745
	Pseudo Segundo Orden	2.526057865	4.67336948	9.69675387	6.27526389	4.39338749	0.46733695
	Elovich	0.385145008	0.63349833	3.33960993	2.47830126	1.87618645	0.06334983
	Bangham	1.010098044	1.52952174	5.01877605	4.01413955	3.11597202	0.15295217
	Difusión intra-partícula	0.147571844	0.25504092	2.132311	1.46152533	1.04624143	0.02550409
200	Pseudo Primer Orden	12.70688285	16.4783998	15.425223	11.831525	11.1181929	1.64783998
	Pseudo Segundo Orden	3.898553515	5.16773208	8.74774488	6.60945362	6.21404129	0.51677321
	Elovich	0.218333876	0.24916969	1.76644334	1.32547199	1.32155231	0.02491697
	Bangham	1.085983142	1.48243858	4.80262537	3.2996696	2.97564857	0.14824386
	Difusión intra-partícula	0.212401218	0.23504703	1.66640811	1.25728839	1.31099143	0.0235047
240	Pseudo Primer Orden	9.690549742	12.5722163	13.3458614	9.83129682	9.61683714	1.25722163
	Pseudo Segundo Orden	2.981474727	4.04744999	7.73846612	5.50301808	5.19839572	0.404745
	Elovich	1.61635753	2.03791476	5.31868504	3.55827546	3.47643335	0.20379148
	Bangham	2.9786289	3.91395426	7.54434393	5.2475888	4.91156997	0.39139543
	Difusión intra-partícula	0.437883785	0.69210535	3.38186432	2.05118089	1.72097	0.06921053
280	Pseudo Primer Orden	16.39875514	23.8689006	19.4895808	12.979652	11.6327729	2.38689006
	Pseudo Segundo Orden	6.458079937	10.0145767	12.9297021	8.37393963	7.23057646	1.00145767
	Elovich	1.144353914	1.89865229	5.76447022	3.25801014	2.66014082	0.18986523
	Bangham	1.467885253	1.85125748	5.13481322	3.48872513	3.34163091	0.18512575
	Difusión intra-partícula	0.432226841	0.66598544	3.3010772	2.1273614	1.79589857	0.06659854

Tabla 4. 6. Constantes cinéticas de adsorción de Tartrazina en cáscara de arroz

Parámetros	Colorante Tartrazina									
	20 mg.L ⁻¹	40 mg.L ⁻¹	60 mg.L ⁻¹	80 mg.L ⁻¹	100 mg.L ⁻¹	120 mg.L ⁻¹	160 mg.L ⁻¹	200 mg.L ⁻¹	240 mg.L ⁻¹	280 mg.L ⁻¹
qe,exp (mg g⁻¹)	1.24	2.57	3.85	4.17	4.80	5.25	6.01	6.14	6.44	6.56
Pseudo Primer Orden										
<i>q_{calc}</i> (mg g ⁻¹)	1.25	2.45	3.66	3.96	4.51	4.95	5.64	5.76	6.07	6.04
<i>k₁</i> (min ⁻¹)	0.523	0.351	0.508	0.286	0.209	0.204	0.196	0.230	0.154	0.212
<i>R</i> ²	0.81	0.75	0.50	0.77	0.82	0.81	0.72	0.76	0.73	0.64
Pseudo Segundo Orden										
<i>q_{calc}</i> (mg. g ⁻¹)	1.28	2.57	3.81	4.20	4.83	5.34	6.06	6.18	6.62	6.50
<i>k₂</i> (mg. g ⁻¹ min ⁻¹)	1.15	0.258	0.288	0.118	0.069	0.059	0.051	0.059	0.034	0.050
<i>R</i> ²	0.90	0.97	0.98	0.97	0.97	0.96	0.92	0.95	0.92	0.88
Elovich										
<i>α</i> (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	9301922 24	1278.95	226800.01 9	232.58	32.97	24.68	29.77	59.25	10.62	37.56
<i>β</i> (g mg ⁻¹)	22.20	5.17	4.80	2.61	1.81	1.55	1.38	1.47	1.08	1.31
<i>R</i> ²	0.59	0.93	0.95	0.93	0.95	0.96	0.96	0.96	0.98	0.97
Bangham										

k (min^{-1})	1.08	1.78	2.95	2.64	2.61	2.76	3.15	3.44	2.92	3.43
A ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0.036	0.081	0.058	0.101	0.132	0.141	0.141	0.127	0.174	0.139
R^2	0.58	0.90	0.94	0.90	0.92	0.93	0.93	0.93	0.97	0.95
Difusión Intra-partícula										
Región 1										
k_{pi} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0.144	0.303	0.205	0.585	0.692	0.864	0.513	0.702	0.665	0.421
C	0.781	1.28	2.73	1.66	1.46	1.32	2.60	2.43	2.21	3.22
R^2	0.98	0.97	0.78	0.99	0.98	0.89	0.99	0.87	0.88	0.89
Región 2										
k_{pi} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0.001	0.086	0.091	0.172	0.223	0.273	0.320	0.201	0.419	0.325
C	1.25	1.94	3.15	2.89	3.06	3.13	3.52	4.34	3.11	3.84
R^2	0.16	0.95	0.99	0.91	0.98	0.98	0.93	0.96	0.99	0.84
Región 3										
k_{pi} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0.001	0.012	0.014	0.014	0.042	0.065	0.016	0.046	0.093	0.053
C	1.27	2.44	3.69	4.03	4.32	4.60	5.86	5.68	5.59	5.99
R^2	0.06	0.78	0.53	0.24	0.76	0.97	0.98	0.76	0.98	0.59

Tabla 4. 7. Funciones de error de los modelos cinéticos aplicados en el estudio de adsorción de colorante Tartrazina

Colorante	Concentración inicial	Modelo Cinético	Función Error					
			ERRSQ	HYBRID	MPSD	ARE	EABS	Chi-square
Tartrazina	20	Pseudo Primer Orden	0.01212175	0.10908125	3.1376874	1.96037231	0.26903714	0.01090812
		Pseudo Segundo Orden	0.00646115	0.05313231	2.09330907	1.48561344	0.21693823	0.00531323
		Elovich	0.02579896	0.21898347	4.3263386	3.41428573	0.48928929	0.02189835
		Bangham	0.02693053	0.22998859	4.44783821	3.5026331	0.50071784	0.02299886
		Difusión intra-partícula	0.00090643	0.00767038	0.80780526	0.59758228	0.08496429	0.00076704
		Pseudo Primer Orden	0.18958835	0.85418046	6.25921773	5.18233783	1.40283571	0.08541805
	40	Pseudo Segundo Orden	0.02476408	0.11146001	2.25835959	1.65462841	0.44933663	0.011146
		Elovich	0.05751906	0.26467406	3.53458296	2.6177338	0.6991898	0.02646741
		Bangham	0.07653304	0.35821732	4.14802814	3.01775194	0.80159004	0.03582173
		Difusión intra-partícula	0.00574609	0.02603914	1.09022108	0.82308566	0.22120714	0.00260391
		Pseudo Primer Orden	0.43626252	1.2736299	6.12057993	4.86800622	2.03695286	0.12736299
		Pseudo Segundo Orden	0.10824501	0.32289033	3.11443665	2.34419786	0.97150264	0.03228903
	60	Elovich	0.04375851	0.12472327	1.89277025	1.39186558	0.58781974	0.01247233
		Bangham	0.05339524	0.1522082	2.09123571	1.56185787	0.65960522	0.01522082
		Difusión intra-partícula	0.01636738	0.04919019	1.21871988	0.7830561	0.32402286	0.00491902
		Pseudo Primer Orden	0.67346321	1.95249104	7.63310396	5.84703216	2.48248571	0.1952491
		Pseudo Segundo Orden	0.10255619	0.2982921	2.98683548	1.92318217	0.81210083	0.02982921
		Elovich	0.2042269	0.58704867	4.1842653	2.94666381	1.23616714	0.05870487
	80	Bangham	0.29330411	0.86923089	5.17461811	3.57063689	1.48475077	0.08692309
		Difusión intra-partícula	0.02733615	0.07135513	1.37129448	1.10032174	0.49660429	0.00713551
		Pseudo Primer Orden	1.09370185	3.07881494	9.56544578	7.10820958	3.18113571	0.30788149
		Pseudo Segundo Orden	0.16166726	0.48900616	3.93996711	2.54309537	1.092635	0.04890062
		Elovich	0.29319894	0.75472708	4.52487432	3.7642674	1.74436441	0.07547271
		Bangham	0.50975063	1.38971362	6.33896783	5.06288409	2.29670916	0.13897136

	Difusión intra-partícula	0.02341127	0.05977036	1.25505874	0.96503125	0.45767	0.00597704
	Pseudo Primer Orden	1.54919426	3.69867296	9.64596857	7.75548238	3.88265143	0.3698673
	Pseudo Segundo Orden	0.2906074	0.69461251	4.14057519	3.10880507	1.57194791	0.06946125
120	Elovich	0.32247283	0.95248767	5.52154113	3.28393691	1.51557663	0.09524877
	Bangham	0.58977057	1.76721251	7.57486975	4.36901677	2.02448244	0.17672125
	Difusión intra-partícula	0.10955433	0.32812157	3.17463826	1.76591785	0.76529	0.03281216
	Pseudo Primer Orden	2.87057669	6.6168218	12.6057207	9.47922244	5.23652286	0.66168218
	Pseudo Segundo Orden	0.78617672	1.89817028	6.88798127	4.83468121	2.59629834	0.18981703
160	Elovich	0.4344753	0.79082963	3.8406244	2.92809725	1.83557797	0.07908296
	Bangham	0.71373985	1.3522472	5.16013196	4.26827052	2.56617854	0.13522472
	Difusión intra-partícula	0.03710895	0.07649059	1.26182378	0.751042	0.41939571	0.00764906
	Pseudo Primer Orden	2.15831008	4.46545827	9.83106406	7.67565547	4.57482429	0.44654583
	Pseudo Segundo Orden	0.45705008	0.94854955	4.53107365	3.43023901	2.03965283	0.09485495
200	Elovich	0.352176	0.71235494	3.90518483	2.86556099	1.72908404	0.07123549
	Bangham	0.60558342	1.2853042	5.38491487	3.86889594	2.29806278	0.12853042
	Difusión intra-partícula	0.10129432	0.23053019	2.31805734	1.64953671	0.91429	0.02305302
	Pseudo Primer Orden	4.34876431	9.58214321	14.9955477	11.0045304	6.32628857	0.95821432
	Pseudo Segundo Orden	1.36134814	3.15449852	8.79747146	5.97032298	3.38540238	0.31544985
240	Elovich	0.24877752	0.49311771	3.24964828	2.45508046	1.44629126	0.04931177
	Bangham	0.52265766	0.99969327	4.55214335	3.34445289	2.04203145	0.09996933
	Difusión intra- partícula	0.08029148	0.19878075	2.23942232	1.38977358	0.7271	0.01987807
	Pseudo Primer Orden	4.12680609	8.52238679	13.5157762	10.4074062	6.30331286	0.85223868
	Pseudo Segundo Orden	1.32298092	2.83335632	7.91790565	5.94736675	3.53303645	0.28333563
280	Elovich	0.34134975	0.60806879	3.34117202	2.61619193	1.69641645	0.06080688
	Bangham	0.5190002	0.90167483	4.01602753	3.07074752	2.01913407	0.09016748
	Difusión intra-partícula	0.15155616	0.28033077	2.30533853	1.89932877	1.22587571	0.02803308

Para el periodo de adsorción del colorante AZ1 en las concentraciones iniciales de 20-100 mg.L⁻¹ el proceso siguió una cinética de pseudo segundo orden, es decir, los datos experimentales estuvieron representados inicialmente por el modelo de Ho y McKay, expresado en los coeficientes de determinación R² (Tabla 4.4) en un 0.98 para el rango de concentración mencionado. Para este mismo rango de concentraciones la constante de velocidad K₂ disminuyó de 0.40 a 0.012 mg.g⁻¹.min⁻¹ con el aumento de las concentraciones iniciales del colorante, esto se debió a una mayor competencia por los sitios activos del adsorbente.

De acuerdo a los parámetros cinéticos expuestos en la Tabla 4.6., el modelo de pseudo segunda orden fue quien mejor representó los datos experimentales para la adsorción cinética del colorante AM5 con un coeficiente de determinación de 0.90-0.97 para el rango de concentraciones iniciales de 20-100mg.L⁻¹. Al igual que el colorante AZ1, dicho modelo se desvió a partir de datos experimentales estudiados a concentraciones altas. Por lo tanto, el proceso de remoción del colorante AZ1 y AM5 es provocada por el intercambio de electrones de los grupos funcionales del adsorbente y las moléculas del colorante. Esta evidencia experimental fue descrita por Azizian (Azizian 2004) que demuestra que al aumentar la concentración inicial del adsorbato, el modelo de pseudo segundo orden tiene una menor representatividad de los datos experimentales, lo que coincide con los resultados expuestos en este estudio.

Los datos experimentales expresados en las Tabla 4.4 y 4.6 demuestran que al aumentar la concentración inicial de los colorantes AZ1 y AM5, el coeficiente de correlación de ajuste al modelo de pseudo segunda orden disminuye de 0.98 a 0.91 para el colorante AZ1; y de 0.97 a 0.88 para el colorante AM5 reduciendo su valor progresivamente. Por lo tanto, el modelo de pseudo segunda orden no es la mejor opción para la predicción cinética de la adsorción de los colorantes estudiados a altas concentraciones. Así mismo, a medida que la C₀ aumenta la velocidad del proceso se ve afectada por la existencia de un mayor número de moléculas que compiten por los sitios activos del adsorbente, lo que reduce la velocidad K₂ (Tabla 4.4 y 4.6) del proceso.

Al evaluar los datos a concentraciones iniciales de 120-280mg.L⁻¹ para el colorante AM5, estos presentaron un mejor ajuste de determinación de 0.96 a 0.98, respectivamente, para el modelo cinético de Elovich; esto se presenta por la heterogeneidad en la superficie sólida de la cáscara de arroz. De igual manera, este fenómeno se presentó en los datos experimentales del colorante AZ1, cuyos coeficientes

de determinación fueron de 0.97 y 0.98 para el rango de concentración de 120-280mg.L⁻¹. Por lo tanto, para ambos colorantes el modelo de Elovich predice la cinética de adsorción de la cáscara de arroz en soluciones acuosas, lo que determina que los sitios activos de la superficie sólida son de naturaleza heterogénea y, por lo tanto, muestran diferentes energías de sorción.

Para confirmar la aplicabilidad de los modelos cinéticos de Pseudo segundo orden y Elovich, los valores de (q_{calc}) calculados fueron consistentes con los datos experimentales (q_{exp}) reforzando la aplicabilidad de los modelos cinéticos. Las Tablas 4.5 y 4.7 presentan una comparación de las funciones de error como ERRSQ, HYBRID, MPSD, ARE, EABS, CHI-SQUARE que calculó errores mínimos para ambos modelos cinéticos, comprobando la eficacia del proceso.

La difusión intra-partícula es otro modelo cinético estudiado para conocer la velocidad de adsorción de la cáscara de arroz. Las Figuras 4.10-4.11 muestran la cantidad de colorante adsorbido frente a $t^{1/2}$ para el transporte intra-partícula del colorante Azul Brillante FCF (AZ1) y Tartrazina (AM5) a través de la cáscara de arroz.

Para el colorante AZ1 las gráficas presentan multilinealidad en las regiones 1 y 2, siendo lineal en la región 3 a partir de la C_0 60mg.L⁻¹ (R^2 :0.97), esto se debe al control del proceso en las secciones 1 y 2. La primera región tuvo un k_{pi} (Tabla 4.4) mayor que el presentado en la región 2 (Tabla 4.4); esto indica que la difusión intra-partícula controla principalmente la captación del colorante AZ1 en soluciones acuosas. Contrariamente a la región 3 que presentó un valor k_{pi} más bajo (Tabla 4.4), esto fue producto de la disminución de la difusión intra-partícula debido a las bajas concentraciones del colorante

En la Tabla 4.4 se encuentran los valores de la intercepción, C, que dan una idea sobre el espesor de la capa límite, mostrando que cuanto mayor sea el intercepto mayor será el efecto de la capa límite. En general, se puede afirmar que el proceso de adsorción tiende a seguir la difusión intra-partícula; sin embargo, las gráficas no pasan por el origen, por lo tanto este mecanismo no es el único paso limitante de la velocidad, existiendo otros mecanismos involucrados en el proceso que controlan la adsorción.

La Figura 4.11 representa el modelo de difusión intra-partícula aplicado al colorante Tartrazina. Cada una de las gráficas están divididas por segmentos o regiones, representando multilinealidad en las regiones 1 y 2, al contrario de la región 3 cuya linealidad se encontró entre 0.06-0.59 dentro del rango de C_0 (20-280mg.L⁻¹) estudiado,

este fenómeno es producido porque la difusión intra-partícula alcanza el equilibrio, existiendo una velocidad de difusión K_{ip} relativamente baja (0.001-0.053 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$). La región 1 presentó una mejor velocidad ($K_{ip}= 0.144\text{-}0.421$) que la región 2 ($K_{ip}= 0.001\text{-}0.325$) existiendo una mayor adsorción en la superficie externa del adsorbente. De acuerdo a los resultados, la difusión intra-partícula puede predecir el proceso cinético en las dos primeras etapas, sin embargo las constantes de C (Tabla 4.6) no fueron igual a cero, por lo cual, las líneas no pasan por el origen, lo que implica que la difusión de poro no es el único mecanismo que controla el proceso de adsorción.

4.3.3. Isotermas de Adsorción

4.3.3.1. Isotermas para Monocomponente

Las isotermas de sorción muestran la relación entre la cantidad de colorantes adsorbidos en la superficie sorbente y la concentración restante de colorante en el equilibrio sólido/líquido. Para conocer el efecto de la temperatura (298K, 308K, 318K, 328K) en la capacidad de adsorción de la cáscara de arroz, los datos fueron analizados por tres modelos de isotermas de dos parámetros: Langmuir, Freundlich, y Dubinin Radushkevich; y dos modelos de isotermas tres parámetros: Toth y Sips.

Los resultados se muestran en la Tabla 4.8 y 4.9 para parámetros isotérmicos como para las funciones de error, respectivamente. Los modelos de las isotermas, están representados en las Figuras 4.12 y 4.13 tanto para Azul Brillante FCF (AZ1) y Tartrazina (AM5).

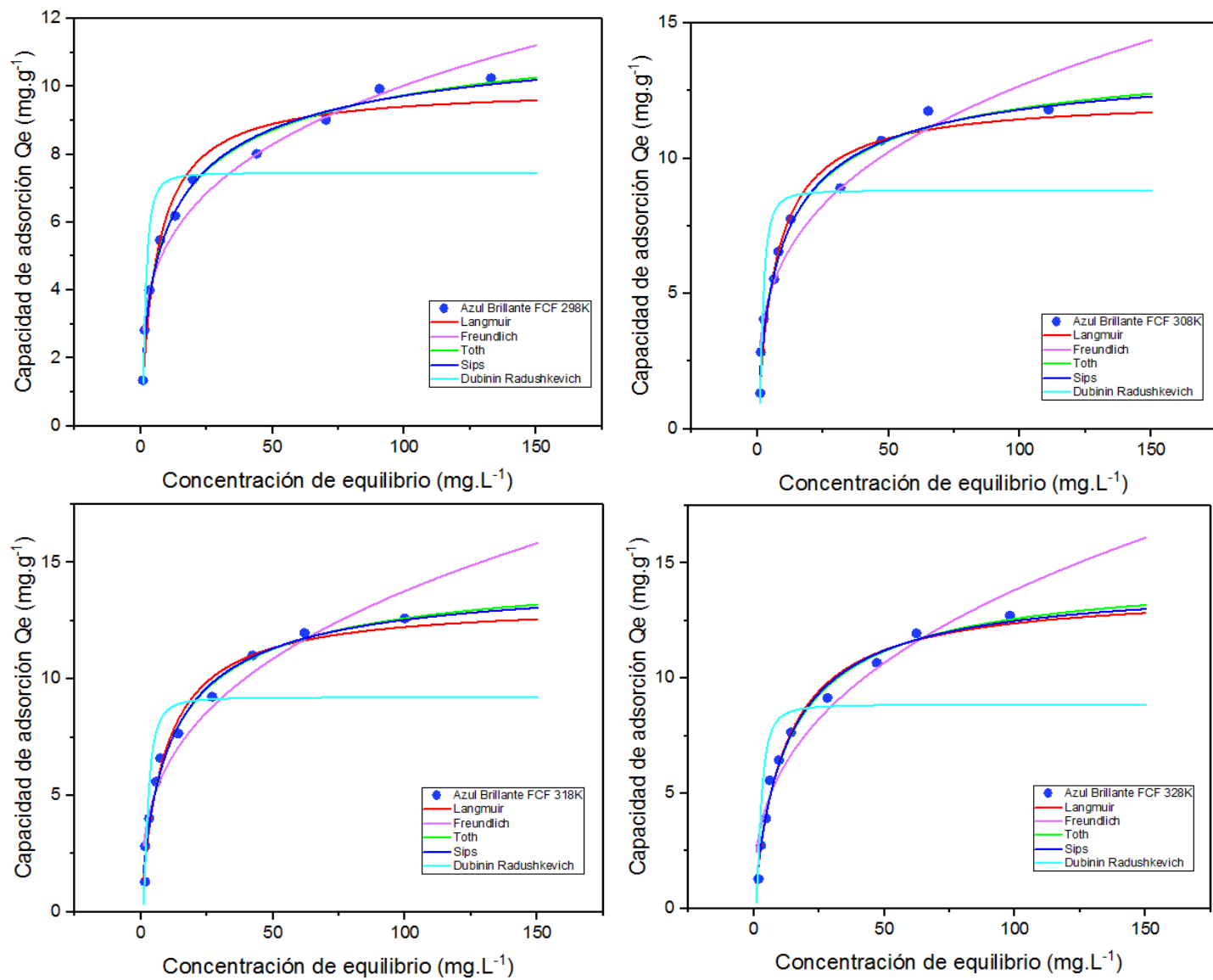


Figura 4. 12. Isotherma de adsorción de colorante Azul Brillante FCF ($C_o=20-280\text{mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=2$; $m_{\text{ads}}=1.4 \text{ g}$; $t= 180\text{min}$; $V_{\text{sol}}=100\text{ml}$; $T= 298-328 \text{ K}$)

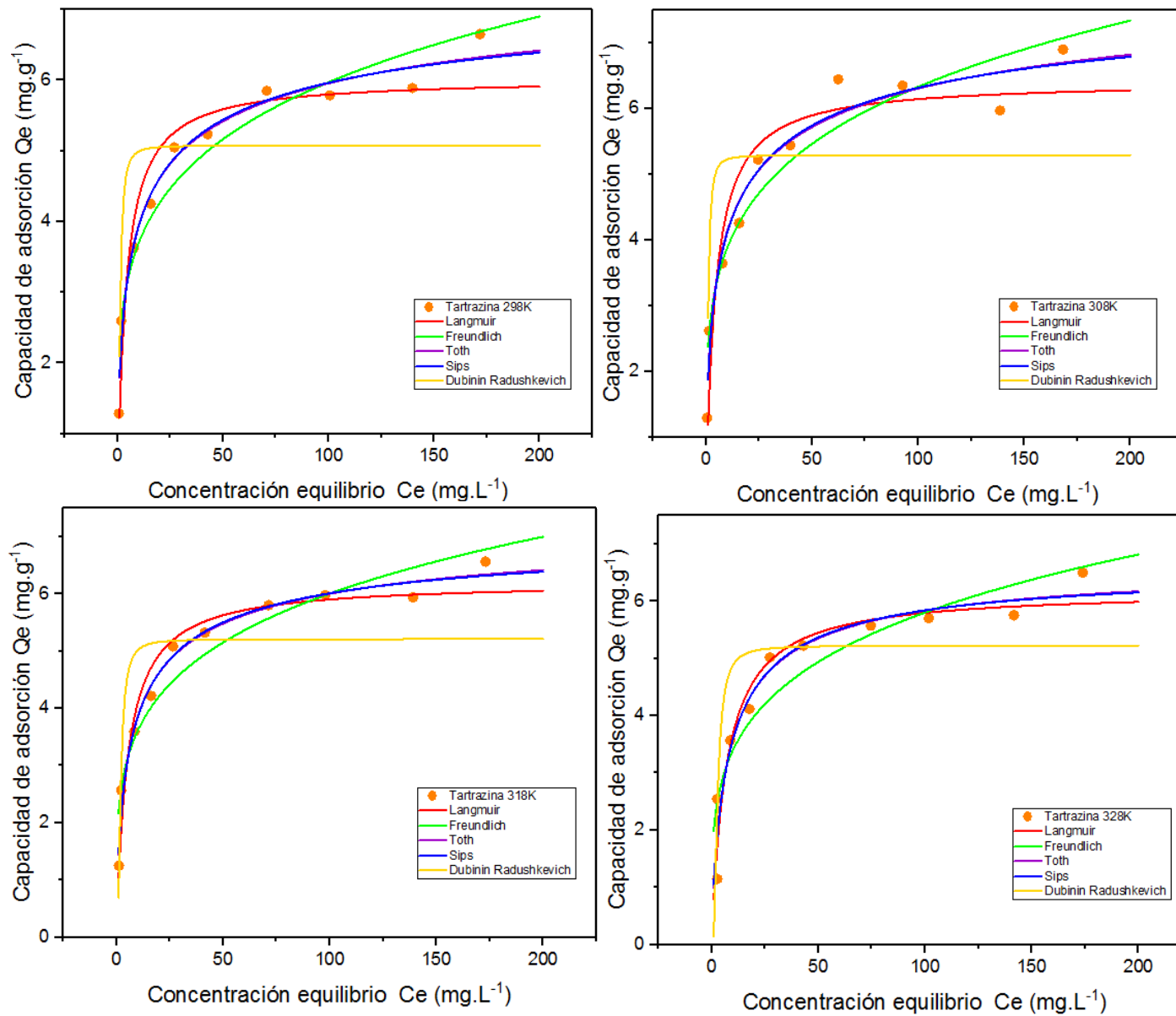


Figura 4. 13. Isothermas de adsorción de colorante Tartrazina ($C_o=20-280\text{mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=2$; $m_{\text{ads}}=1.4\text{ g}$; $t=180\text{min}$; $V_{\text{sol}}=100\text{ml}$; $T=298-328\text{ K}$)

Tabla 4. 8. Parámetros de las Isotermas de Adsorción en colorantes Azul Brillante FCF y Tartrazina

Isotermas	Azul Brillante FCF				Tartrazina			
	298.15	308.15	318.15	328.15	298.15	308.15	318.15	328.15
Langmuir								
$q_m(mg\ g^{-1})$	9.98	12.25	13.29	13.83	6.02	6.41	6.21	6.19
$K_L(Lmg^{-1})$	0.164	0.142	0.115	0.086	0.255	0.228	0.194	0.147
R_L	0.236	0.263	0.306	0.371	0.174	0.190	0.216	0.267
R^2	0.97	0.97	0.98	0.99	0.93	0.90	0.96	0.94
Freundlich								
K_F	2.83	3.06	2.85	2.46	2.28	2.37	2.17	1.99
$(mg\ g^{-1})(L\ mg^{-1})$								
$1/n_F$	0.275	0.309	0.342	0.375	0.209	0.213	0.221	0.232
R^2	0.95	0.94	0.94	0.94	0.94	0.93	0.93	0.88
Toth								
$K_T(mg\ g^{-1})$	13.30	14.66	15.29	14.93	8.36	9.10	7.55	6.77
a_T	1.50	2.55	3.92	7.17	0.794	0.786	1.36	2.86
n	0.483	0.626	0.712	0.835	0.380	0.368	0.516	0.706
R^2	0.99	0.98	0.98	0.99	0.98	0.97	0.98	0.94
Dubinin–Radushkevich (D–R)								
$q_S(mgg^{-1})$	7.45	8.82	9.22	8.86	5.07	5.29	5.21	5.22
B_{DR}	6E-07	7E-07	1E-06	1E-06	3E-07	2E-07	6E-07	1E-07
$E(KJmol^{-1})$	0.913	0.845	0.707	0.707	1.29	1.58	0.913	0.707
R^2	0.86	0.87	0.86	0.88	0.84	0.82	0.88	0.78
Sips								
$Q_m(mg\ g^{-1})$	12.10	13.82	14.54	14.27	7.60	8.17	7.18	6.63
$k_S(L.mg^{-1})$	0.087	0.099	0.089	0.079	0.113	0.102	0.125	0.122
m_S	0.653	0.771	0.841	0.943	0.533	0.529	0.650	0.799
R^2	0.99	0.98	0.98	0.99	0.98	0.97	0.98	0.94

Tabla 4. 9. Funciones de errores aplicados a los modelos de las isotermas de ajuste a diferentes rangos de temperatura.

Colorante	T (K)	Modelo Isotérmico	Función Error					
			ERRSQ	HYBRID	MPSD	ARE	EABS	Chi-square
Azul Brillante FCF	298.15	Langmuir	2.71739652	6.11354028	11.9471607	7.99636125	4.44553901	0.48908322
		Freundlich	3.78699208	22.2327767	38.1758014	15.8624592	4.58326216	1.77862213
		Toth	0.91542844	4.57793237	16.3169364	7.59896754	2.68790572	0.32045527
		Dubinin Radushkevich	23.8462564	40.8463614	26.5007932	20.5599117	12.6532827	3.26770891
		Sips	1.07478431	5.46812235	17.9192665	8.23689471	2.89746127	0.38276856
	308.15	Langmuir	3.43039716	9.52280638	18.3979444	11.2406995	4.64473975	0.76182451
		Freundlich	8.02664289	41.4436383	52.2681942	21.3513384	6.91211041	3.31549106
		Toth	2.38654716	12.0109492	26.7423416	11.9963051	4.12955803	0.84076644
		Dubinin Radushkevich	33.1375612	51.3551426	28.5065699	22.9032005	15.1880812	4.1084114
		Sips	2.49046268	12.7533597	27.6914545	12.1671876	4.09113368	0.89273518
	318.15	Langmuir	2.81073558	11.2653242	24.9470069	13.1206421	4.73236596	0.90122593
		Freundlich	8.36646572	48.9584042	58.214607	24.1262662	7.48211556	3.91667234
		Toth	2.2426926	15.8993218	33.0742989	12.9850642	3.70930723	1.11295253
		Dubinin Radushkevich	34.4411738	53.8906963	32.0081183	25.7288727	15.9335405	4.31125571
		Sips	2.38242682	16.4340126	33.4921549	13.2816545	3.86875942	1.15038088
	328.15	Langmuir	1.83152542	5.924971	17.451352	8.36800519	3.42710765	0.47399768
		Freundlich	7.70485474	41.2105626	51.8466842	24.1290392	7.711149	3.29684501
		Toth	1.69522238	8.3380723	22.3172251	9.6132488	3.4259831	0.58366506
		Dubinin Radushkevich	47.8045973	91.6902942	47.0907239	35.4506152	19.2519523	7.33522354
		Sips	1.78795528	8.00654769	21.4351113	9.26958115	3.47713647	0.56045834

Colorante	T (K)	Modelo Isotérmico	Función Error					Chi-square
			ERRSQ	HYBRID	MPSD	ARE	EABS	
Tartrazina	298.15	Langmuir	1.83888512	6.73089136	16.3008049	10.5587518	3.48578609	0.53847131
		Freundlich	1.43081667	8.2943741	23.2610441	10.4654348	2.93931642	0.66354993
		Toth	0.44200055	1.77774105	8.61623012	5.38426478	1.90211444	0.12444187
		Dubinin Radushkevich	7.55314062	20.8877867	23.0311016	17.0396901	7.26743731	1.67102294
		Sips	0.47185038	2.02828634	9.56922284	5.66529328	1.93364827	0.14198004
	308.15	Langmuir	2.87116247	11.2829822	21.6307378	14.2175041	4.81101432	0.90263858
		Freundlich	2.25995119	9.98870401	23.9691901	10.9867293	3.48496629	0.79909632
		Toth	1.04662991	3.34616967	9.91686069	6.94446835	2.77637235	0.23423188
		Dubinin Radushkevich	10.3284802	28.4280751	26.8812555	19.6654256	8.60366176	2.274246
		Sips	1.03415634	3.46550326	10.5342972	7.16350762	2.77872712	0.24258523
	318.15	Langmuir	1.17917946	4.24591585	11.8802873	7.19949613	2.56064859	0.33967327
		Freundlich	1.91485788	12.0131961	28.7825614	12.2926635	3.27114432	0.96105569
		Toth	0.45318225	2.51031517	11.5422088	5.93406049	1.69596551	0.17572206
		Dubinin Radushkevich	6.14728811	16.4840165	20.0278722	14.9872896	6.48101092	1.31872132
		Sips	0.47512305	2.73492577	12.252405	6.10732718	1.70860271	0.1914448
	328.15	Langmuir	1.55354007	8.33131922	21.8762127	11.3228571	2.95894253	0.66650554
		Freundlich	3.0169736	22.6767196	42.1546345	17.2552993	4.02718767	1.81413757
		Toth	1.38274099	10.6151971	27.2210856	12.0513103	2.88094427	0.7430638
		Dubinin Radushkevich	6.37510018	30.1556803	42.4017318	22.3700227	6.5049015	2.41245443
		Sips	1.39285295	10.666617	27.2912144	12.1430753	2.91957695	0.74666319

Los datos de equilibrio de colorante AZ1 se analizaron usando el modelo de Langmuir, quien presentó un R^2 de 0.97 a 0.99 en el rango de temperatura analizados (298-328 K), donde los valores de K_L disminuyeron de 0.164 a 0.086 L.mg⁻¹, lo que explica la naturaleza exotérmica del proceso. Además en la Tabla 4.8 se puede observar que la temperatura no tuvo una influencia significativa en la capacidad de adsorción, aumentando levemente su valor a 308K, siendo para 318K y 328K constante.

Para los datos experimentales de AM5 en el modelo de Langmuir, el coeficiente de correlación R^2 (0.93-0.94) fue bajo en comparación con el de los otros modelos, así mismo este modelo tuvo una capacidad máxima (q_m) constante durante todo el estudio de equilibrio térmico de 6.02 mg.g⁻¹- 6.19 mg.g⁻¹, por lo que los cambios de temperatura, no influyen en la capacidad de adsorción de la cáscara de arroz. La constante K_L que define las fuerzas de unión entre el colorante y la superficie del adsorbente, disminuyó con el aumento de la temperatura. (0.255, 0.228, 0.194, 0.147).

Adicionalmente se analizaron los datos de equilibrio de AZ1 en el modelo de Freundlich, el coeficiente de determinación R^2 obtenido de la forma no lineal a cada temperatura indica que la adsorción del colorante Azul brillante FCF también sigue la isoterma de Freundlich, sin embargo los valores de R^2 (0.95-0.94) no fueron los más apropiados, ya que, la mayoría de los modelos analizados presentaron valores superiores de R^2 . Resultado similar, presentó la aplicación del modelo en el colorante AM5 que obtuvo una correlación lineal más baja (0.94-0.88) que el modelo de Langmuir. Así mismo, el parámetro K_F obtenido del modelo para AZ1 y AM5 presentó ligeros cambios con el aumento de la temperatura (Tabla 4.8), es decir la constante K_F caracterizada como la fuerza de adsorción, disminuyó considerablemente a altas temperaturas, lo que confirma que la reacción de adsorción es preferida a bajas temperaturas y es de naturaleza exotérmica.

La Tabla 4.8 muestran que los valores de R_L relacionados con la capacidad de adsorción fueron menores que 1 al igual que la relación $1/n_F$, por lo que el proceso de adsorción tanto para el colorante AZ1 como para AM5 son favorables.

El parámetro E de Dubinin Radushkevich (D-R), brinda información sobre el mecanismo que lidera el proceso de adsorción. La energía de sorción (E) obtenida de la

isoterma de fue de 1.29 a 0.707 kJ.mol⁻¹ para AM5, y de 0.913 a 0.707 kJ.mol⁻¹ para AZ1, lo que refleja una adsorción física del proceso.

La isoterma de Toth fue otra ecuación empírica utilizada para describir el tipo de adsorción en soluciones colorantes. Este modelo obtuvo para AZ1, un R^2 de 0.99; además, los datos reflejaron errores (Tabla 4.9) menores a los presentados por Langmuir, Freundlich y Dubinin Radushkevich, comprobando la similitud de las capacidades de adsorción experimentales y calculadas. Para la isoterma Toth el parámetro n estaba lejos de la unidad (0.483, 0.626, 0.712, 0.835), este resultado mostró que el sistema es heterogéneo. Para AM5, la isoterma de Toth presentó una alta correlación R^2 (0.98-0.94) dentro del rango de temperaturas estudiadas. Los valores de la constante n estuvieron alejados de la unidad lo que determina la heterogeneidad del sistema, además la capacidad de adsorción K_T disminuyó notablemente con el aumento de la temperatura en el siguiente orden 8.36 a 298K, 9.10 a 308K, 7.55 a 318K, 6.77 a 328K, reflejando la influencia de la temperatura en la capacidad de adsorción del sistema.

Adicionalmente los datos de equilibrio se analizaron usando la ecuación de Sips. Teniendo un R^2 de 0.98-0.94 para AM5, mientras que el colorante AZ1 presentó un coeficiente de determinación de 0.99 a 0.99 para cada una de las temperaturas propuestas (Tabla 4.8), los valores de la constante m (Tabla 4.8) se alejaron de la unidad, por lo tanto, la sorción en este tipo es heterogénea.

Basados en los coeficientes de determinación y en los valores de las funciones de error (Tabla 4.9), se comparó la aplicabilidad de las isothermas. Durante este estudio se determinó que los datos experimentales tanto para AZ1 como AM5 estuvieron mejor representados por los modelos Toth y Sips, lo que implica que para el proceso de remoción de colorantes la adsorción fue por monocapa aplicable a superficies heterogéneas.

4.3.3.2. Estudio Termodinámico

Los parámetros termodinámicos calculados a partir de las ecuaciones presentadas en la Tabla 3.9, muestran los valores de la Energía Libre de Gibbs ΔG , Entalpía ΔH° y Entropía ΔS° (Tabla 4.10) calculados a través de los datos experimentales de las isothermas de adsorción. Los valores negativos de ΔG en un rango de temperatura de 298-328K indicaron que el fenómeno de adsorción para ambos sistemas fue espontáneo y viable, lo que confirmó la afinidad del material para la remoción de los colorantes Azul Brillante FCF y Tartrazina. El cambio de energía libre suele ser de -20 y 0 KJ.mol^{-1} para fisisorción, mientras que la quimisorción está en un rango de 80 a 400 KJ.mol^{-1} (Renault, Morin-Crini et al. 2008). Los valores para ΔG (tabla 4.7) se encuentran entre -39.1218758 a -41.30416874 para Azul Brillante FCF y de -39.24601724 a -41.6918396 para Tartrazina, esto indica que el proceso está entre fisisorción y quimisorción, lo que hace suponer que presenta una adsorción física mejorada por un efecto químico. Tanto el colorante Azul Brillante FCF como el Amarillo Tartrazina presentaron un ΔH negativa, lo que representa la naturaleza exotérmica del proceso, demostrado por una disminución de la capacidad de adsorción (q_e) y las constantes de equilibrio en condiciones de temperaturas elevadas; este proceso, sugiere que la adsorción es física involucrando fuerzas débiles de atracción. Los valores positivos para ΔS mostraron la afinidad del material adsorbente con las moléculas del tinte, además corrobora que el proceso está gobernado por entropía en lugar que entalpía (Tran, You et al. 2016).

Tabla 4. 10. Parámetros termodinámicos para la adsorción del colorante Azul Brillante FCF y Tartrazina en cáscara de arroz.

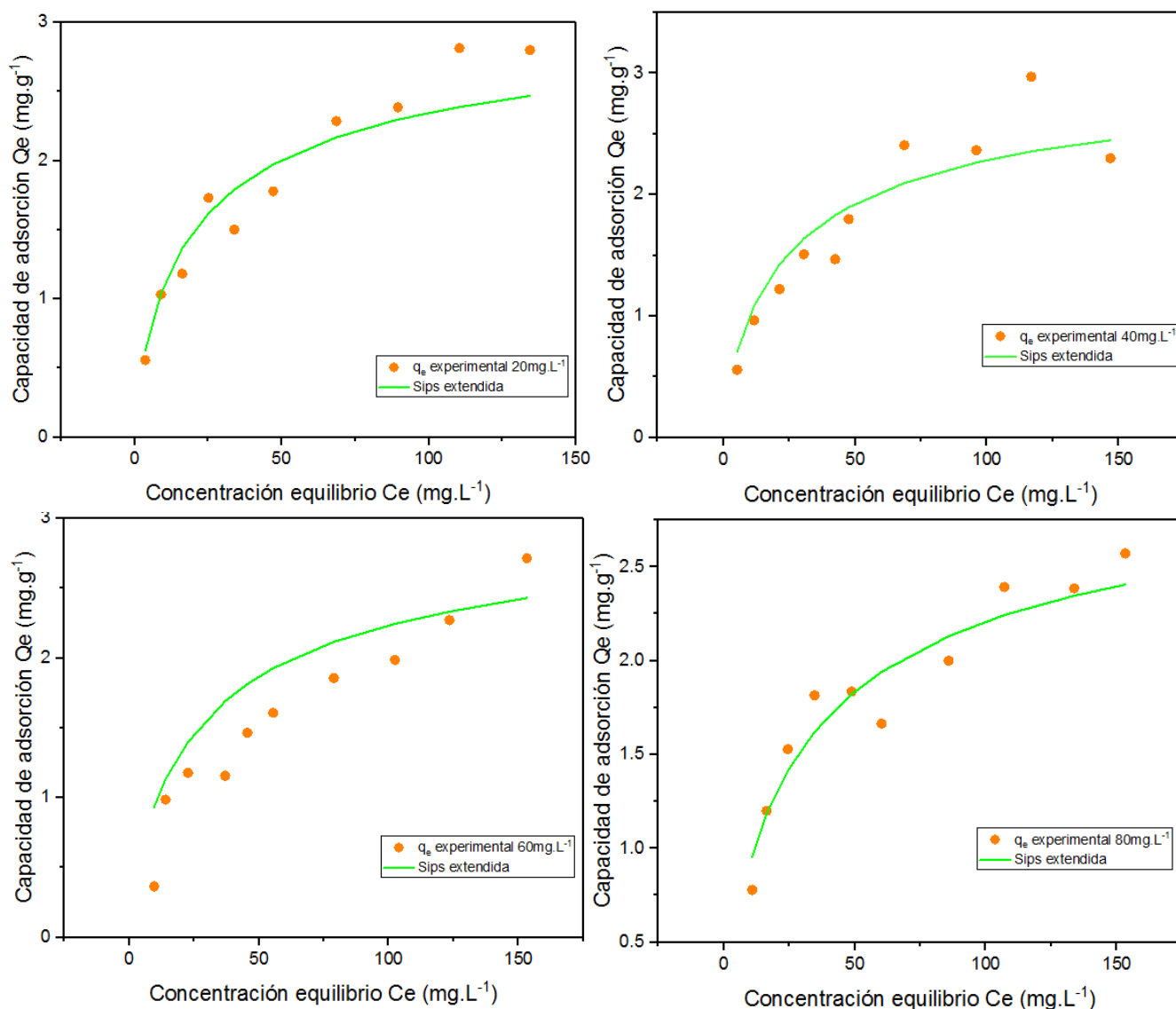
Colorantes	T(K)	Kc	ΔG (KJ.mol ⁻¹)	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (KJ. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	R ²
Azul Brillante FCF	298	7205889.522	-39.1218758	-17.30231374	0.073570157	0.96
	308	6251731.518	-40.07096635			58
	318	5076844.688	-40.82160498			
	328	3784487.154	-41.30416874			
Tartrazina	298	7576147.072	-39.24601724	-14.67582612	0.082786076	0.95
	308	6746984.977	-40.26618803			05
	318	5741642.165	-41.14694502			
	328	4362612.167	-41.6918396			

4.3.3.3. Isotermas para Bicomponente

La adsorción para sistemas bicomponentes, resulta ser un proceso complejo debido a la inclusión de compuestos químicamente diferentes que interactúan entre sí. En este estudio se adaptaron las condiciones de pH, dosis, tiempo y concentración establecidas en el proceso de adsorción por monocomponente.

Para sistemas bicomponentes, los modelos fueron aplicados a la variación milimolar.L⁻¹ del colorante Tartrazina (AM5) en el rango de 20-280mg.L⁻¹, frente a una concentración estable de Azul FCF (AZ1), y viceversa.

Los parámetros calculados para el proceso de adsorción de multicomponentes se encuentran expuestos en la Tabla 4.10. La Figura 4.14 representa el comportamiento del colorante Tartrazina durante el proceso de adsorción sobre una concentración constante de colorante AZ1



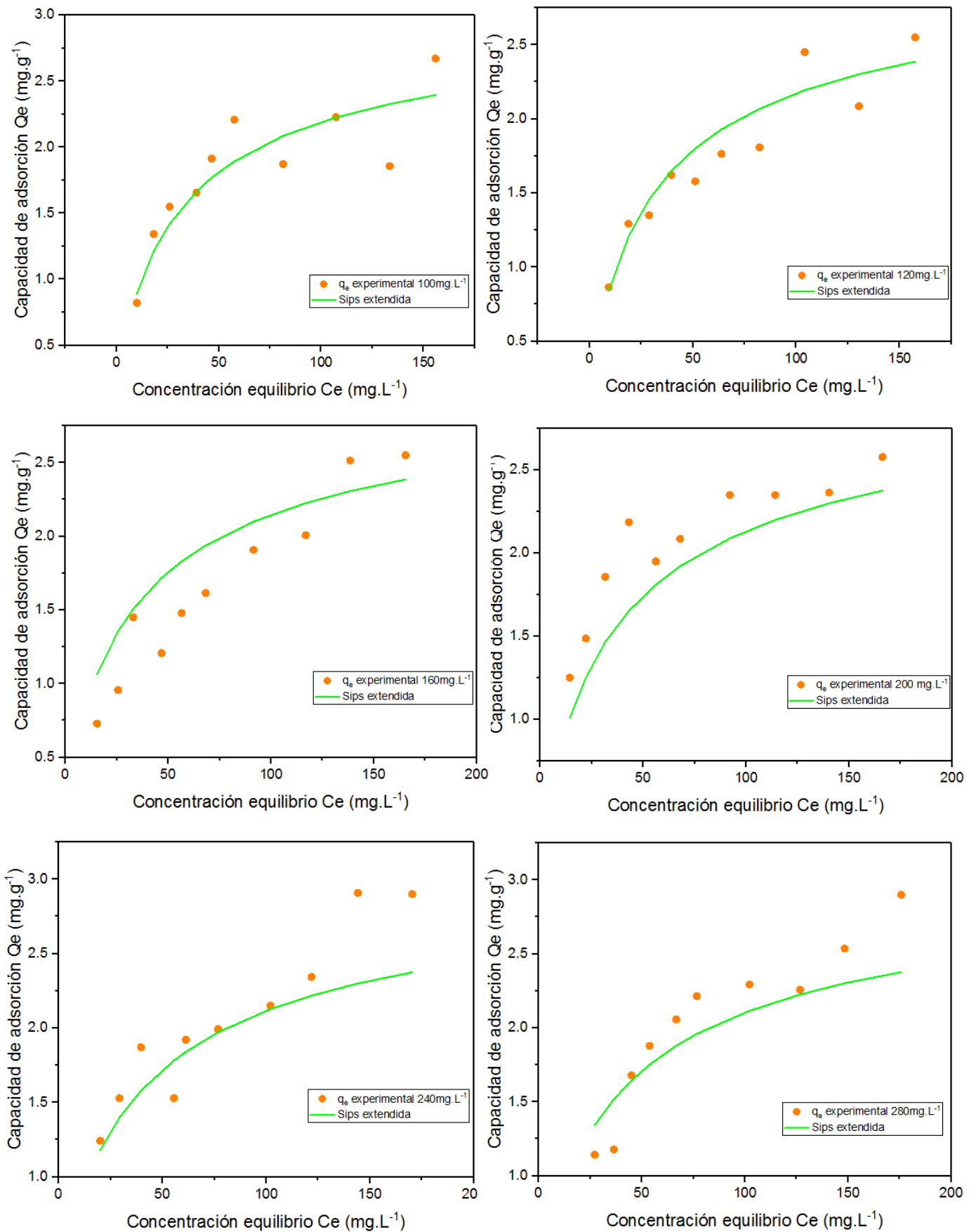
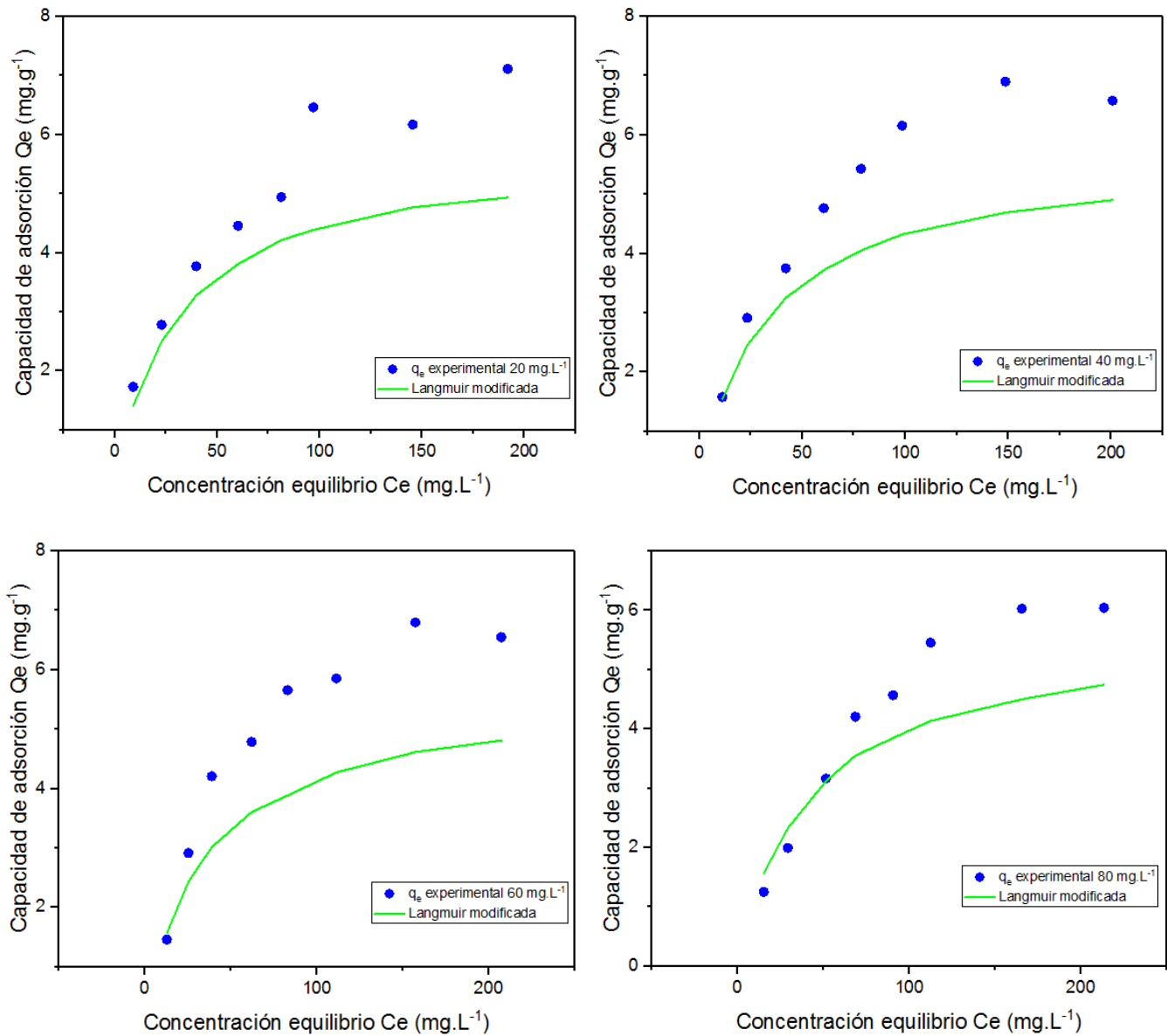


Figura 4. 14. Isoterma de Sips Extendida para mezcla de bicomponente Tartrazina y Azul Brillante FCF ($C_0=20\text{-}280\text{mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=2$; $m_{\text{ads}}=1.4 \text{ g}$; $t= 180\text{min}$; $V_{\text{sol}}=100\text{ml}$; $T= 298\text{K}$)

Los datos experimentales obtenidos de la mezcla de colorantes Azul Brillante FCF (AZ1) y Tartrazina (AM5) con variación de la concentración molar de AZ1, mostraron afinidad a al modelo de Langmuir Modificada.

La Figura 4.15 representa el comportamiento del colorante Azul Brillante FCF durante el proceso de adsorción sobre una concentración constante de AM5



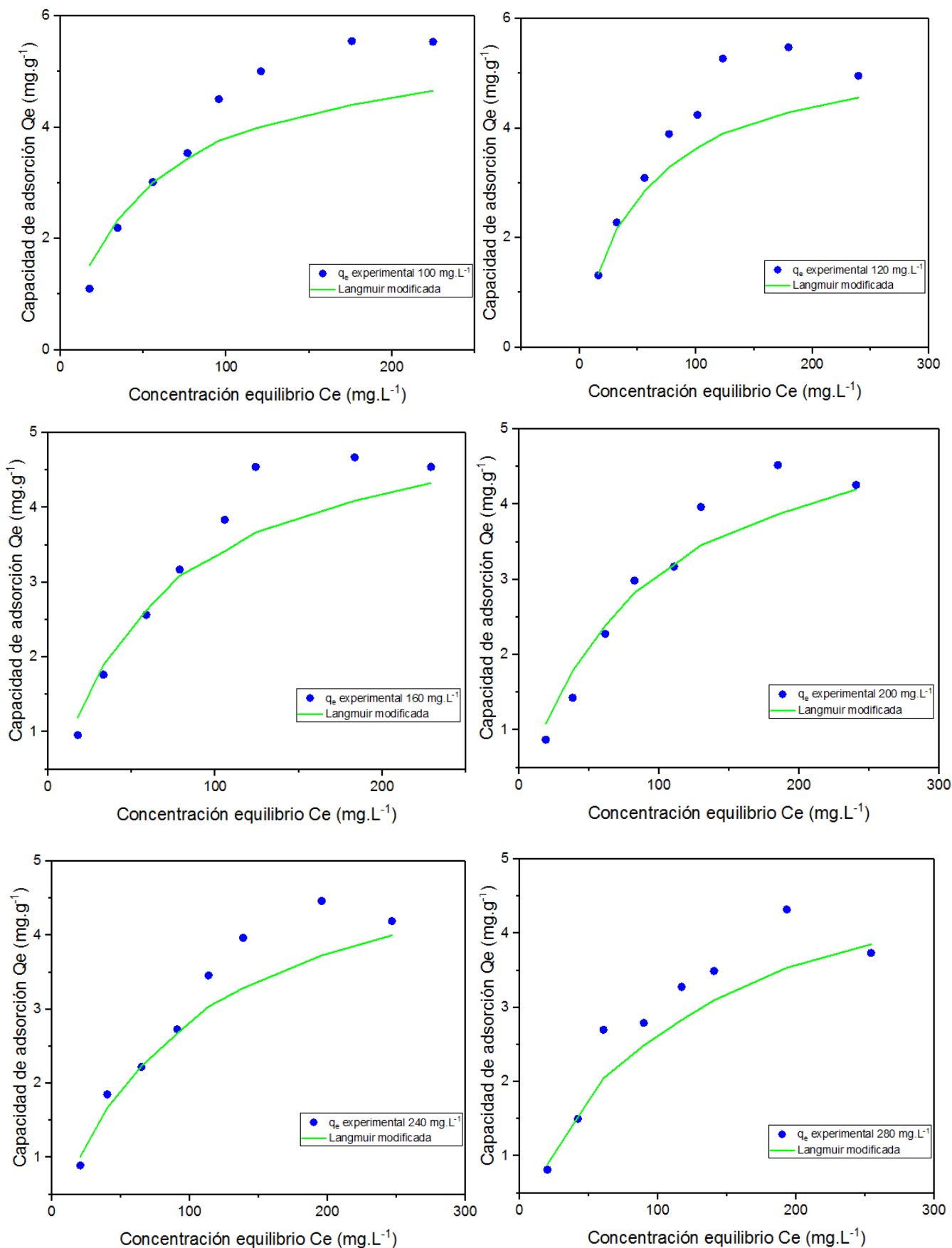


Figura 4. 15. Isotherma de Lagmuir modificada para mezcla de bicomponente en colorante Azul Brillante FCF y Tartrazina ($C_0=20-280\text{mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=2$; $m_{\text{ads}}=1.4 \text{ g}$; $t= 180\text{min}$; $V_{\text{sol}}=100\text{ml}$; $T= 298\text{K}$)

Los parámetros calculados para el proceso de adsorción de multicomponentes se encuentran representados en la Tabla 4.11.

Tabla 4. 11. Parámetros de las isothermas Langmuir Modificada, Extendida y Sips Extendida en sistemas multicomponentes

Isothermas	Tartrazina		Azul Brillante FCF	
	Tartrazina	Azul Brillante FCF	Azul Brillante FCF	Tartrazina
Langmuir Modificada				
η	33.92	135.98	6.405	8.38
SSE	18.04		11.02	
RMSE	0.4291		0.3759	
Langmuir Extendida				
b	1.57E+04	2236	1.61E+05	1.91E+05
q	2.312		7.904	
SSE	24.54		35.05	
RMSE	0.2871		0.6747	
Sips Extendida				
b	0.00325	1.023	0.0003416	90.26
n	1.26	157.6	0.4894	90.26
q	3.099		3.736	
SSE	6.505		153	
RMSE	0.2617		1.428	

Los datos experimentales del colorante Tartrazina (solución variante 20-280 mg.L⁻¹) obtenidos del sistema bicomponente, fueron representados por las isothermas Langmuir Modificada, Langmuir Extendida y Sips Extendida. Siendo Sips la isoterma con los errores más bajos SSE=6.505 Y RMSE=0.2617, en comparación con Langmuir Modificada (SSE=18.04 y RMSE=0.4291) y Langmuir Extendida (SSE=24.54 y RMSE=0.2871). El modelo Sips, presenta una mejor reproducción de los datos experimentales, característica por la cual es uno de los modelos más utilizados en la descripción de sistemas multicomponentes.

Para la solución variante de Azul Brillante FCF (20-280 mg.L⁻¹), la isoterma Langmuir modificada presentó errores menores de SSE=11.02 y RMSE=0.3759, en comparación con los errores calculados para las isothermas Langmuir extendida (SSE=35.05 y RMSE=0.6747)

y Sips Extendida (SSE=153 y RMSE=1.428), esto se debe a la interferencia del parámetro η .

CONCLUSIÓN

Este estudio demostró que la cáscara de arroz presenta una buena capacidad para remover los colorantes Tartrazina y Azul Brillante FCF en soluciones acuosas. La caracterización FT-IR demostró que los grupos funcionales pertenecientes a la cáscara de arroz no sufrieron modificación al adsorber moléculas de colorantes, así mismo, las micrografías de SEM/EDS mostraron los principales componentes de la cáscara de arroz, demostrando la heterogeneidad del material adsorbente. El proceso de adsorción para ambos colorantes es altamente dependiente del pH_0 , siendo favorecido a pH_0 2. La capacidad de adsorción de la cáscara de arroz aumentó con el incremento de la dosificación del material adsorbente y la concentración inicial del adsorbato. El efecto del tiempo de contacto fue independiente del aumento de la concentración inicial; obteniendo una capacidad de adsorción constante a partir de los 60 min y 90 min de contacto, entre el colorante Azul Brillante FCF y Tartrazina sobre la cáscara de arroz, respetivamente. Los datos de adsorción mostraron afinidad con los modelos de Pseudo segunda Orden y Elovich.

La capacidad de adsorción disminuyó con el aumento de la temperatura lo que indica que el proceso es exotérmico, por tanto, la mayor remoción de colorantes Tartrazina y Azul Brillante FCF podría ser obtenido a menores temperaturas. Los datos de equilibrio para un sistema monocomponente fueron descritos por la isoterma Toth y Sips, mientras que para sistemas multicomponentes los modelos que predicen el comportamiento en mezcla de colorantes AM5 y AZ1 corresponden a Lagmuir Modificada y Sips. Durante el estudio termodinámico los valores negativos de ΔG y ΔH indicaron que la adsorción de ambos colorantes sobre cáscara de arroz ocurrió de manera espontánea y es de naturaleza exotérmica.

Considerando los resultados obtenidos anteriormente, se puede concluir que el mecanismo por el cual se produce el fenómeno de la adsorción es físico. Además la cáscara de arroz demostró ser un material eficiente para la remoción de colorantes Azul Brillante FCF y Tartrazina siendo una alternativa viable y altamente disponible para el tratamiento de aguas residuales.

Bibliografía

- Abdelwahab, O. (2008). "Evaluation of the use of loofa activated carbons as potential adsorbents for aqueous solutions containing dye." Desalination **222**(1): 357-367.
- Abdelwahab, O., A. El Nemr, A. El-Sikaily and A. Khaled (2005). Use of rice husk for adsorption of direct dyes from aqueous solution: A case study of direct F. Scarlet.
- Aitor, A., R. Sílvia, S. Montserrat and V. Teresa (2001). "Adsorption Step in the Biological Degradation of a Textile Dye." Biotechnology Progress **17**(4): 664-668.
- Aljeboree, A. M., A. N. Alshirifi and A. F. Alkaim (2017). "Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon." Arabian Journal of Chemistry **10**: S3381-S3393.
- Allen, S. J., G. McKay and J. F. Porter (2004). "Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems." Journal of Colloid and Interface Science **280**(2): 322-333.
- Amin, N. K. (2009). "Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics." Journal of Hazardous Materials **165**(1): 52-62.
- Anchia, I. A., B. L. Aldaz, A. H. A. Plana and J. A. M. Hernández (2003). Alimentos y nutrición en la práctica sanitaria: 133-135.
- Armesto, L., A. Bahillo, K. Veijonen, A. Cabanillas and J. Otero (2002). "Combustion behaviour of rice husk in a bubbling fluidised bed." Biomass and Bioenergy **23**(3): 171-179.
- Azizian, S. (2004). "Kinetic models of sorption: a theoretical analysis." Journal of Colloid and Interface Science **276**(1): 47-52.
- Banat, I. M., P. Nigam, D. Singh and R. Marchant (1996). "Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: A review." Bioresource Technology **58**(3): 217-227.
- Banerjee, S. and M. C. Chattopadhyaya (2017). "Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product." Arabian Journal of Chemistry **10**: S1629-S1638.
- Borzelleca, J. F., K. Depukat and J. B. Hallagan (1990). "Lifetime toxicity/carcinogenicity studies of FD & C blue No. 1 (Brilliant blue FCF) in rats and mice." Food and Chemical Toxicology **28**(4): 221-234.
- Brian van Driessel, L. C. (February 2002). "Adsorption of colour from a bleach plant effluent using biomass and cell wall fractions from *Rhizomucor pusillus*." Chemical Technology and Biotechnology **77**(2): 155-158.
- Catalysis, I. C. o. C. a. S. C. I. (1985). "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity." Pure Appl. Chem. **57**(4): 603-619.
- Cobos-Becerra, Y. and S. Gonzalez-Martinez (2010). Degradación biológica de colorantes azo en agua residual (Review).
- Cui, D., G. Li, M. Zhao and S. Han (2014). "Decolourization of azo dyes by a newly isolated *Klebsiella* sp. strain Y3, and effects of various factors on biodegradation." Biotechnology, Biotechnological Equipment **28**(3): 478-486.
- Chowdhury, S., R. Mishra, P. Saha and P. Kushwaha (2011). "Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk." Desalination **265**(1): 159-168.
- Chuah, T. G., A. Jumariah, I. Azni, S. Katayon and S. Y. Thomas Choong (2005). "Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview." Desalination **175**(3): 305-316.

- Dąbrowski, A. (2001). "Adsorption — from theory to practice." Advances in Colloid and Interface Science **93**(1): 135-224.
- Dergal, S. B. (2006). *Química de los alimentos* E. Q. Duarte. México 736.
- Dominic Burgos, F. M., Sofía Chávez (2017). "Industria de Alimentos: manufactura de mayor aporte al PIB." Revista Ekos **276**.
- Duraisamy, R., P. M Kiruthiga, B. Yilma and A. Kerebo Berekute (2015). Adsorption of Azure B dye on Rice husk activated carbon: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies.
- Eaton D, C. H. K. T. (1980). "Fungal decolorization of Kraft bleach effluent." Tappi J **63**: 103–109.
- Erdoğan, S., C. Akmil Başar and Y. Önal (2017). "Particle size effect of raw material on the pore structure of carbon support and its adsorption capability." Particulate Science and Technology **35**(3): 330-337.
- Fávaro, S. L., M. S. Lopes, A. G. Vieira de Carvalho Neto, R. Rogério de Santana and E. Radovanovic (2010). "Chemical, morphological, and mechanical analysis of rice husk/post-consumer polyethylene composites." Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **41**(1): 154-160.
- Fernandes, I. J., D. Calheiro, A. G. Kieling, C. A. M. Moraes, T. L. A. C. Rocha, F. A. Brehm and R. C. E. Modolo (2016). "Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy." Fuel **165**: 351-359.
- Foo, K. Y. and B. H. Hameed (2010). "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems." Chemical Engineering Journal **156**(1): 2-10.
- G. McKay, J. F. P., G. R. Prasad (1999). "The Removal of Dye Colours from Aqueous Solutions by Adsorption on Low-cost Materials." Water, Air, and Soil Pollution **114**(3-4): 423-438.
- Genieva, S. D., S. C. Turmanova, A. S. Dimitrova and L. T. Vlaev (2008). "Characterization of rice husks and the products of its thermal degradation in air or nitrogen atmosphere." Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **93**(2): 387.
- Gimbert, F., N. Morin-Crini, F. Renault, P.-M. Badot and G. Crini (2008). "Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis." Journal of Hazardous Materials **157**(1): 34-46.
- Gosetti, F., V. Gianotti, S. Polati and M. C. Gennaro (2005). "HPLC-MS degradation study of E110 Sunset Yellow FCF in a commercial beverage." Journal of Chromatography A **1090**(1): 107-115.
- Greluk, M. and Z. Hubicki (2011). "Efficient removal of Acid Orange 7 dye from water using the strongly basic anion exchange resin Amberlite IRA-958." Desalination **278**(1): 219-226.
- Günay, A., E. Arslankaya and İ. Tosun (2007). "Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics." Journal of Hazardous Materials **146**(1): 362-371.
- Gupta, V. K., A. Mittal, L. Krishnan and J. Mittal (2006). "Adsorption treatment and recovery of the hazardous dye, Brilliant Blue FCF, over bottom ash and de-oiled soya." Journal of Colloid and Interface Science **293**(1): 16-26.
- Gupta, V. K. and Suhas (2009). "Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review." Journal of Environmental Management **90**(8): 2313-2342.
- Gürses, A., Ç. Doğar, M. Yalçın, M. Açıkyıldız, R. Bayrak and S. Karaca (2006). "The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay." Journal of Hazardous Materials **131**(1): 217-228.

Hadi, M., M. R. Samarghandi and G. McKay (2010). "Equilibrium two-parameter isotherms of acid dyes sorption by activated carbons: Study of residual errors." Chemical Engineering Journal **160**(2): 408-416.

Hameed, B. H., A. T. M. Din and A. L. Ahmad (2007). "Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies." Journal of Hazardous Materials **141**(3): 819-825.

Ho, Y. S. and G. McKay (1999). "Pseudo-second order model for sorption processes." Process Biochemistry **34**(5): 451-465.

Horwitz, W. and R. Albert (2006). "The Horwitz ratio (HorRat): a useful index of method performance with respect to precision." Journal of AOAC International **89**(4): 1095-1109.

Inyinbor, A. A., F. A. Adekola and G. A. Olatunji (2016). "Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto Raphia hookerie fruit epicarp." Water Resources and Industry **15**: 14-27.

Işik, M. and D. T. Sponza (2003). "Effect of oxygen on decolorization of azo dyes by *Escherichia coli* and *Pseudomonas* sp. and fate of aromatic amines." Process Biochemistry **38**(8): 1183-1192.

J.P. Maloney, A. C. H., B.F. Fouty, K.A. Fagan, V. Balasubramaniam, A.W. Pike, P.V. Fennessey, M.N. Moss, (2000). "Systemic absorption of food dye in patients with sepsis." N. Engl. J. Med. **343**(14): 1047–1049.

K, R., R. S, K. S and K. Balu (2006). Application of response surface methodology to optimize the process variables for Reactive Red and Acid Brown dye removal using a novel adsorbent.

Kammerer, J., R. Carle and D. R. Kammerer (2011). "Adsorption and Ion Exchange: Basic Principles and Their Application in Food Processing." Journal of Agricultural and Food Chemistry **59**(1): 22-42.

Karcher, S., A. Kornmüller and M. Jekel (1999). "Removal of reactive dyes by sorption/complexation with cucurbituril." Water Science and Technology **40**(4): 425-433.

Kim, T.-H., C. Park, J. Lee, E.-B. Shin and S. Kim (2002). "Pilot scale treatment of textile wastewater by combined process (fluidized biofilm process–chemical coagulation–electrochemical oxidation)." Water Research **36**(16): 3979-3988.

Klages, F. (1968). Tratado de química orgánica. Volumen 1: 856.

Konduru, R. and T. Viraraghavan (1996). Dye Removal Using Peat.

Kumar, K. V., K. Porkodi and F. Rocha (2008). "Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon: Comparison of various error functions." Journal of Hazardous Materials **151**(2): 794-804.

Lagergren, S. (1898). "Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe." Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar **24**(1-39).

Lin, S. H. and C. M. Lin (1993). "Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation." Water Research **27**(12): 1743-1748.

Liu, Y. (2009). "Is the free energy change of adsorption correctly calculated?" J. Chem. Eng. Data **54**(7): 1981-1985.

Low, M. J. D. (1960). "Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids." Chemical Reviews **60**(3): 267-312.

Macy, R. (1992). Química orgánica simplificada: 448-453.

Malik, P. K. (2003). "Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36." Dyes and Pigments **56**(3): 239-249.

Merly Álvarez Herazo, A. A. R., Angelina Hormaza Anaguano. (2011). "Remoción de rojo básico 46 de un efluente textil simulado: un caso de aplicación de la cascarilla de arroz." Producción + Limpia **6**(1): 66-75.

Michel, F. C., S. B. Dass, E. A. Grulke and C. A. Reddy (1991). "Role of manganese peroxidases and lignin peroxidases of *Phanerochaete chrysosporium* in the decolorization of kraft bleach plant effluent." Applied and Environmental Microbiology **57**(8): 2368-2375.

Milonjic, S. K. (2007). "A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption." J. Serb. Chem. Soc. **72**(12): 1363-1367.

Mittal, A. (2006). "Use of hen feathers as potential adsorbent for the removal of a hazardous dye, Brilliant Blue FCF, from wastewater." Journal of Hazardous Materials **128**(2): 233-239.

Mittal, A., J. Mittal and L. Kurup (2006). "Adsorption isotherms, kinetics and column operations for the removal of hazardous dye, Tartrazine from aqueous solutions using waste materials—Bottom Ash and De-Oiled Soya, as adsorbents." Journal of Hazardous Materials **136**(3): 567-578.

Morcillo, M. G. D. (2016). Eliminación de Colorantes Alimentarios en disolución acuosa mediante procesos químicos y electroquímicos de oxidación avanzada Universidad de Extremadura

Mou, D.-G., K. K. Lim and H. P. Shen (1991). "Microbial agents for decolorization of dye wastewater." Biotechnology Advances **9**(4): 613-622.

N. V. Ravi Kumar, M., T. Rajakala Sridhari, K. Durga Bhavani and P. Dutta (1998). Trends in Colour Removal from Textile Mill Effluents.

Nakbanpote, W., B. A. Goodman and P. Thiravetyan (2007). "Copper adsorption on rice husk derived materials studied by EPR and FTIR." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **304**(1): 7-13.

NAPOLEÃO, D. C. (2015). "AVALIAÇÃO E TRATAMENTO DE FÁRMACOS ORIUNDOS DE DIFERENTES ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE EFLUENTES EMPREGANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS."

Ndazi, B. S., S. Karlsson, J. V. Tesha and C. W. Nyahumwa (2007). "Chemical and physical modifications of rice husks for use as composite panels." Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **38**(3): 925-935.

Nigam, P., G. Armour, I. M. Banat, D. Singh and R. Marchant (2000). "Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues." Bioresource Technology **72**(3): 219-226.

Özacar, M. and İ. A. Şengil (2005). "Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust." Bioresource Technology **96**(7): 791-795.

Pathiraja, G., D. Kumari De Silva, L. Dhanapala and N. Nanayakkara (2014). Investigating the surface characteristics of chemically modified and unmodified rice husk ash; bottom-up approach for adsorptive removal of water contaminants.

Pazarlioglu, N., R. Ozturk Urek and F. Ergun (2005). Biodecolourization of Direct Blue 15 by immobilized *Phanerochaete chrysosporium*.

Peralta-Zamora, P., A. Kunz, S. G. de Moraes, R. Pelegrini, P. de Campos Moleiro, J. Reyes and N. Duran (1999). "Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes." Chemosphere **38**(4): 835-852.

Raghavacharya, C. (1997). "Colour removal from industrial effluents—a comparative review of available technologies." Chem. Eng. World **32**: 53-54.

Renault, F., N. Morin-Crini, F. Gimbert, P.-M. Badot and G. Crini (2008). "Cationized starch-based material as a new ion-exchanger adsorbent for the removal of C.I. Acid Blue 25 from aqueous solutions." Bioresource Technology **99**(16): 7573-7586.

Robinson, T., G. McMullan, R. Marchant and P. Nigam (2001). "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative." Bioresource Technology **77**(3): 247-255.

Salcedo, A. M. C. (1997). Nuevos Métodos Fotométricos y Cromatográficos para la determinación de colorantes rojos en alimentos: 13-14.

SINAGAP (2015). "Sector Agropecuario " Sistema de Información Nacional de Agricultura, Acuicultura y Pesca.

Slokar YM & Son JH, J. C., Kim MR & Byun HW (2001). "Processing of green tea leaves extract by gamma irradiation." Korean. J. Food Sci. Nutr. **30**: 305–1308.

Slokar, Y. M. and A. Majcen Le Marechal (1998). "Methods of decoloration of textile wastewaters." Dyes and Pigments **37**(4): 335-356.

Takayuki Shibamoto, L. F. B. (2009). Introduction to Food Toxicology. Food Science and Technology. S. L. Taylor: 229-252.

Tan, I. A. W., A. L. Ahmad and B. H. Hameed (2009). "Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon." Journal of Hazardous Materials **164**(2): 473-482.

Tatyana Germanovna Korotkova, S. J. K., Aleksandr Pavlovich Donenko, Svyatoslav Andreevich Bushumov and Aleksandra Sergeevna Danilchenko (2016). "Physical Properties and Chemical Composition of the Rice Husk and Dust." ORIENTAL JOURNAL OF CHEMISTRY **32**(6): 3213-3219.

TEMKIN M.J., P. V. (1940). "RECENT MODIFICATIONS TO LANGMUIR ISOTHERMS." ACTA PHYSICO-CHIMICA SINICA **12**: 217- 222.

Torrellas SA, R. A., Escudero GO, Martín JM, Rodríguez JG (2015). "Comparative evaluation of adsorption kinetics of diclofenac and isoproturon by activated carbon." J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng **50**: 1241–1248.

Tran, H. N., S.-J. You and H.-P. Chao (2016). "Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study." Journal of Environmental Chemical Engineering **4**(3): 2671-2682.

Vadivelan, V. and K. V. Kumar (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.

Vargas, A. M. M., A. L. Cazetta, M. H. Kunita, T. L. Silva and V. C. Almeida (2011). "Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (Delonix regia): Study of adsorption isotherms and kinetic models." Chemical Engineering Journal **168**(2): 722-730.

Visa, M., C. Bogatu and A. Duta (2010). "Simultaneous adsorption of dyes and heavy metals from multicomponent solutions using fly ash." Applied Surface Science **256**(17): 5486-5491.

W., W. T. and C. R. K. (1974). "Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers." AIChE Journal **20**(2): 228-238.

Wawrzkievicz, M. and Z. Hubicki (2009). "Removal of tartrazine from aqueous solutions by strongly basic polystyrene anion exchange resins." Journal of Hazardous Materials **164**(2): 502-509.

Weber, W. J., Morris, J.C. (1963). "Kinetics of adsorption carbon from solutions." Journal Sanitary Engineering Division Proceedings.American Society of Civil Engineers **89**(2).

Y. Anjaneyulu, N. S. C., D. Samuel Suman Raj (2005). "Decolourization of Industrial Effluents – Available Methods and Emerging Technologies – A Review." Reviews in Environmental Science and Bio/Technology **4**(4): 245–273.

Yamjala, K., M. S. Nainar and N. R. Ramiseti (2016). "Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry – A review." Food Chemistry **192**: 813-824.

Youssef, A. M., A. I. Ahmed, M. I. Amin and U. A. El-Banna (2015). "Adsorption of lead by activated carbon developed from rice husk." Desalination and Water Treatment **54**(6): 1694-1707.

Yq, Y., D. T. Wyatt li and M. Bahorsky (1998). Decolorization of Dyes Using UV/H₂O₂ Photochemical Oxidation.

Zhou, X. and X. Zhou (2014). The Unit Problem in the Thermodynamic Calculation of Adsorption Using the Langmuir Equation.

Anexos



Proceso de remoción de colorantes (a) Tartrazina, (b) Azul Brillante FCF, (c) Mezcla

