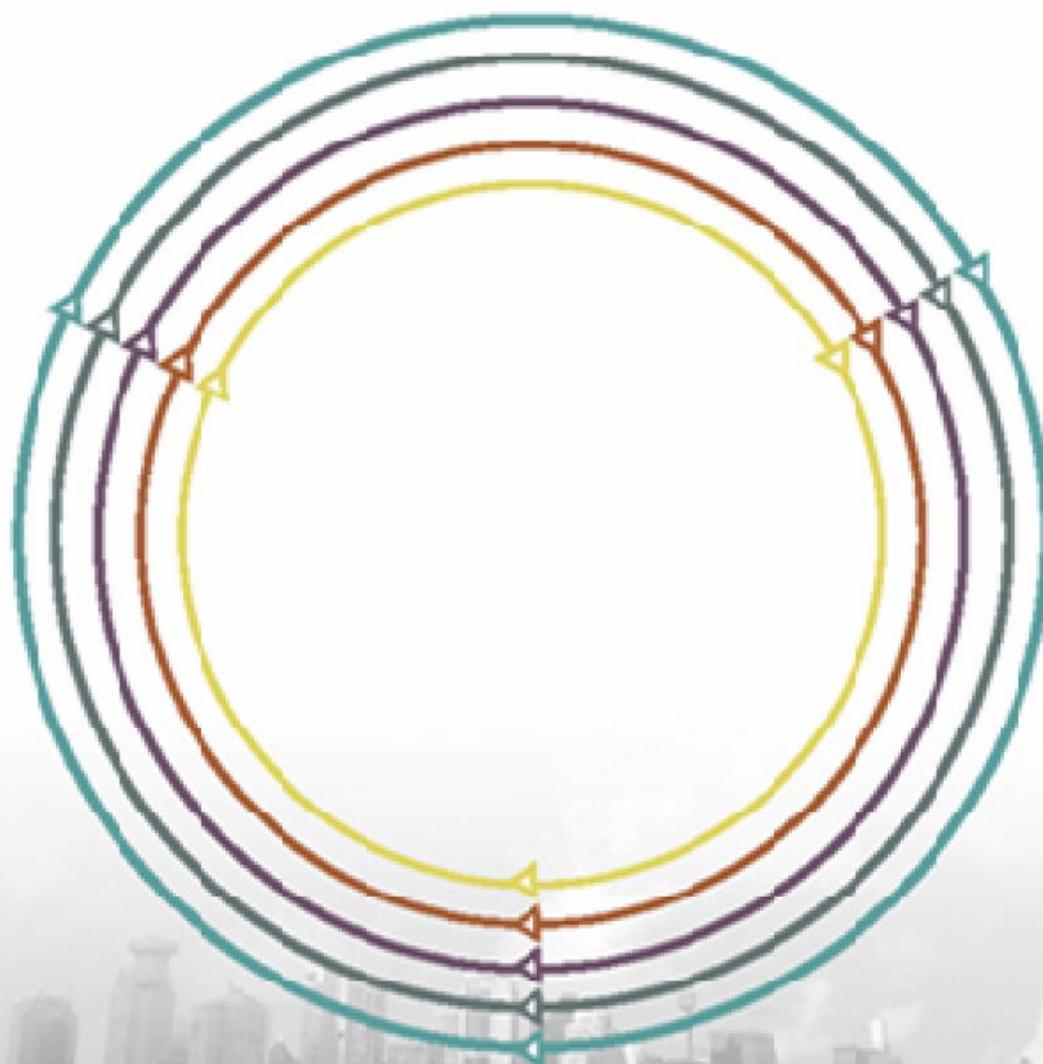


Máster universitario  
en Contaminación industrial:  
avaliación, prevención e control

Universidade de Vigo

# VALORIZACIÓN DE RESIDUOS AGROALIMENTARIOS PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EN MEDIOS ACUOSOS



Luis Enrique Zavaleta Hernández.  
M<sup>a</sup> Ángeles Sanromán Braga (Universidad de Vigo).  
Marta Cobas Roade (Universidad de Vigo).

Escuela de Ingeniería Industrial de Vigo

Máster en Contaminación Industrial: Evaluación, prevención y control

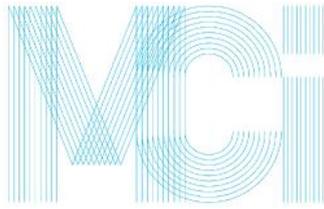
2014/2015

**VALORIZACIÓN DE RESIDUOS AGROALIMENTARIOS  
PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EN  
MEDIOS ACUOSOS**

Luis Enrique Zavaleta Hernández

La Dra. M<sup>a</sup> Ángeles Sanromán y M. Sc. Marta Cobas Roade, en calidad de  
directoras de este trabajo, autorizan la presentación del mismo

Vigo, 17 Julio 2015



Máster universitario  
en Contaminación industrial:  
avaliación, prevención e control

UniversidadeVigo

D<sup>a</sup>. M<sup>a</sup> Ángeles Sanromán Braga. DNI: 31238352-M

D<sup>a</sup>. Marta Cobas Roade. DNI: 53186269B

Grupo de Bioingeniería y Procesos Sostenibles. Departamento de Ingeniería Química.

Universidad de Vigo.

INFORMAN:

Que el trabajo titulado “Valorización de residuos agroalimentarios para la eliminación de contaminantes en medios acuosos” presentado por **D. Luis Enrique Zavaleta Hernández, con N.I.E.: Y3632196G**, ha sido realizado en el “Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Vigo” bajo nuestra dirección, y autorizamos su presentación y defensa como Proyecto Fin de Máster para el Máster en Contaminación Industrial: evaluación, prevención y control, de la Universidad de Vigo.

Vigo, 07 de julio de 2015

M<sup>a</sup> Ángeles Sanromán Braga

Marta Cobas Roade

# INDICE

RESUMEN .....	1
1. INTRODUCCIÓN .....	2
1.1 Problemática ambiental .....	2
1.1.1 Tintes .....	2
1.1.2 Cromo .....	5
1.2 Tecnologías para el tratamiento de efluentes .....	5
1.3 Adsorbentes .....	6
2. HIPOSTESIS Y OBJETIVOS.....	8
3. MATERIALES Y METODOS.....	9
3.1 Contaminantes .....	9
3.2 Biosorbente .....	9
3.3 Modificación estructural del biosorbente .....	10
3.4 Estimación del punto de carga cero .....	10
3.5 Ensayos de adsorción .....	10
3.4.1 Estudios cinéticos .....	11
3.4.2 Estudios isotérmicos .....	14
3.6 Técnicas analíticas .....	15
3.6.1 Espectrofotometría infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) .....	15
3.6.2 Determinación de Tintes .....	16
3.6.3 Determinación de Cromo.....	17
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	18
4.1 Estudios preliminares de adsorción .....	18
4.2 Determinación del punto de carga cero .....	19
4.3 Puesta a punto de la técnica de cuantificación de los tintes y de Cr (VI) .....	19
4.4 Estudio cinéticos .....	21
4.4.1 Tintes .....	21
4.4.2 Cromo .....	26
4.5 Estudios isotérmicos .....	30
4.5.1 Tintes .....	30
4.5.2 Cromo .....	31
4.6 Espectrofotometría de infrarrojos .....	32
4. CONCLUSIONES.....	34
5. BIBLIOGRAFIA.....	35

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Aplicaciones industriales de los tintes sintéticos, distribución por sectores .....	3
Figura 2. Imagen de los residuos de piña utilizada .....	7
Figura 3. Los perfiles característicos de los tintes Habana derma y Rojo derma, en un rango de longitud de onda entre 250-900nm .....	16
Figura 4. Disoluciones coloreadas con los distintos materiales a ensayar .....	18
Figura 5. Distribución de carga superficial neta del biosorbente .....	19
Figura 6. Curva de calibración obtenida experimentalmente para soluciones de contaminantes .....	20
Figura 7. Cinética de la adsorción de tintes en el residuo de piña .....	21
Figura 8A. Ajuste de los diferentes modelos cinéticos para el tinte Habana derma .....	23
Figura 8B. Ajuste de los diferentes modelos cinéticos para el tinte Rojo derma .....	24
Figura 9. Modelo cinético de difusión intraparticular para la adsorción de tintes .....	26
Figura 10. Ajuste a los diferentes modelos cinéticos a Cr (VI).....	28
Figura 11. Modelo cinético de difusión intraparticular para la adsorción de Cr VI .....	29
Figura12. Ajuste de los diferentes modelos de isothermas para los tintes evaluados .....	31
Figura13. Ajuste de los diferentes modelos de isothermas a Cr (VI) .....	32
Figura14. Espectro infrarrojo (FTIR) del biosorbente previo al tratamiento, pretratada y después de adsorber el contaminante .....	33

## **LISTA DE TABLAS**

Tabla 1. Grupos cromóforos de las distintas clases de tintes industriales .....	4
Tabla 2. Plan de trabajo .....	8
Tabla 3. Propiedades y composición química del residuo de piña .....	9
Tabla 4. Datos uptake y concentración en equilibrio a las 24 horas .....	22
Tabla 5. Parámetros cinéticos obtenidos para la eliminación de tintes .....	25
Tabla 6. Parámetros cinéticos obtenidos para la eliminación de Cr (VI) .....	29

## RESUMEN

Las contaminaciones ambientales debidas a los tintes o metales que contienen las aguas residuales procedentes de diversas fuentes industriales son motivo de preocupación en la actualidad. Las técnicas de tratamiento convencionales no siempre son efectivas y además presentan el inconveniente de la producción de grandes cantidades de lodo tóxico que repercuten en costos adicionales de disposición final.

En el presente trabajo, el primer paso constó de un screening de diferentes residuos agroindustriales para la eliminación de tintes y metales pesados, como el Cr (VI), de un medio acuoso. Tanto residuos procedentes del procesamiento de la piña y la castaña, como un tipo de arcilla, tal y como es la zeolita, fueron testados en unos simples ensayos de adsorción para conocer cuál de ellos tenía más capacidad de adsorción. Estos ensayos previos valieron para escoger el residuo de piña como el mejor adsorbente de los 3. Posteriormente, se procedió a realizar diferentes estudios de caracterización del adsorbente (punto de carga cero, FT-IR) así como el estudio de posibles pretratamiento que se podían emplear para aumentar la capacidad de adsorción del residuo de la piña. Los contaminantes empleados fueron dos tintes aniónicos industriales como el Habana Derma y el Rojo Derma y un metal pesado modelo, Cr (VI). Todos los ensayos se realizaron en shaker termostatzado, con una relación de 1g de adsorbente por cada 0.05L disolución con el contaminante. Una vez caracterizado el material, el pretratamiento y el pH óptimo para alcanzar la máxima eliminación de los contaminantes, se precedió a hacer ensayos de cinéticas e isotermas de adsorción.

Los datos experimentales fueron comparados con los modelos cinéticos de Elovich, pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden. De todos ellos, el modelo de pseudo-segundo orden fue el modelo que mejor se ajustaba a los datos experimentales para los 3 contaminantes. El modelo de Weber & Morris también fue empleado para tratar de explicar el procedimiento de difusión intrapartícula de los datos experimentales, este modelo nos describió que la adsorción superficial y difusión intraparticular contribuyen a las fases limitantes en la adsorción de los tintes y Cr (VI). Los modelos de isotermas de adsorción tales como, el modelo Lineal, de Freundlich y de Langmuir fueron también estudiados para comprender el comportamiento de adsorción. Los resultados mostraron que el modelo que mejor ajustaba a los datos experimentales fueron los modelos de Freundlich y Langmuir para los tintes y Cr (VI), respectivamente.

## **1. INTRODUCCION**

### **1.1. Problemática ambiental**

La contaminación ambiental es uno de los principales problemas del mundo moderno. Los contaminantes se han ido diseminado por el medio ambiente debido a las diferentes actividades antropogénicas como las emisiones industriales (Botalova et al., 2011), el tratamiento aplicado a los residuos sólidos (Slack et al., 2007) como la incineración y la acumulación en vertederos, los derrames accidentales, y el empleo de contaminantes con fines agroindustriales, como pueden ser los pesticidas en la agricultura (Kasprzyk-Hordern et al., 2009).

Este creciente uso ha generado un incremento en la variedad de tipos de contaminantes así como su volumen y ello ha motivado el creciente interés de los científicos por evaluar el impacto generado por estas actividades así como la búsqueda y desarrollo de diferentes métodos y tecnologías para reducir los efectos de la contaminación ambiental o eliminar la propia contaminación.

Este es el objetivo del presente trabajo, en que se tratará de eliminar de los efluentes procedentes de la industria textil contaminantes tipo habituales en este sector. Como contaminantes orgánicos cabe destacar la presencia de tintes y como inorgánico suelen encontrarse en estos efluentes metales pesados como el cromo. Estos contaminantes son conocidos por su carácter tóxico y recalcitrante y requieren de tratamientos que permitan su eliminación simultánea reduciendo la problemática medioambiental que genera la emisión de estos efluentes. A continuación se detalla la problemática medioambiental para cada tipo de contaminante.

#### **1.1.1. Tintes**

A principios del siglo XXI, la producción mundial de colorantes alcanzaba la  $7 \times 10$  toneladas anual. Existen más de 100,000 tintes disponibles comercialmente, muchos de los cuales son difíciles de decolorar o degradar debido a su estructura compleja y a su origen sintético (Nigam et al., 2000). Los tintes son ampliamente utilizados en la industria textil, del plástico, del papel y de la cosmética para distintos procesos de tintado (Malik, 2003). Sin embargo, el principal consumidor de estos productos es la industria textil (Figura 1).

Se estima que un 10–15% del total de esta producción se pierde en los efluentes industriales provenientes de procesos de teñido. Si además tenemos en cuenta que el teñido es un proceso que demanda cantidades de agua muy elevadas, resulta relevante disponer de sistemas de tratamiento adecuados para estos efluentes (Al-Ghouti et al., 2003). Por tanto, los problemas medioambientales que plantea la industria textil proceden de dos fuentes: los métodos de fabricación de géneros

textiles y los riesgos asociados con la forma de utilizar los productos. Su relación con el medio ambiente queda condicionada por:

- El elevado consumo de agua y vertido de cargas contaminantes de diferentes productos, como materia orgánica, metales pesados, detergentes, etc.
- La gran diversidad de sustancias químicas utilizadas, colorantes, productos detergentes, blanqueantes, tintes, colas, disolventes y otros productos aditivos que van a caracterizar los vertidos y las emisiones.
- El gran volumen de aguas residuales generadas en la instalación que van a requerir un tratamiento previo antes de su vertido para eliminar o reducir esta carga contaminante.
- Las emisiones de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) generados por la aplicación de sustancias orgánicas volátiles, algunas de elevada toxicidad.
- Los residuos generados como consecuencia de operaciones de mantenimiento complementarias, limpieza y mantenimiento de baños, calderas, resinas intercambiadoras de iones, etc.
- Almacenamiento y manipulación de productos combustibles y otros secundarios de características nocivas para el medio ambiente.
- La adecuada gestión de los residuos peligrosos generados en la instalación, productos fuera de uso, envases de productos utilizados, etc.

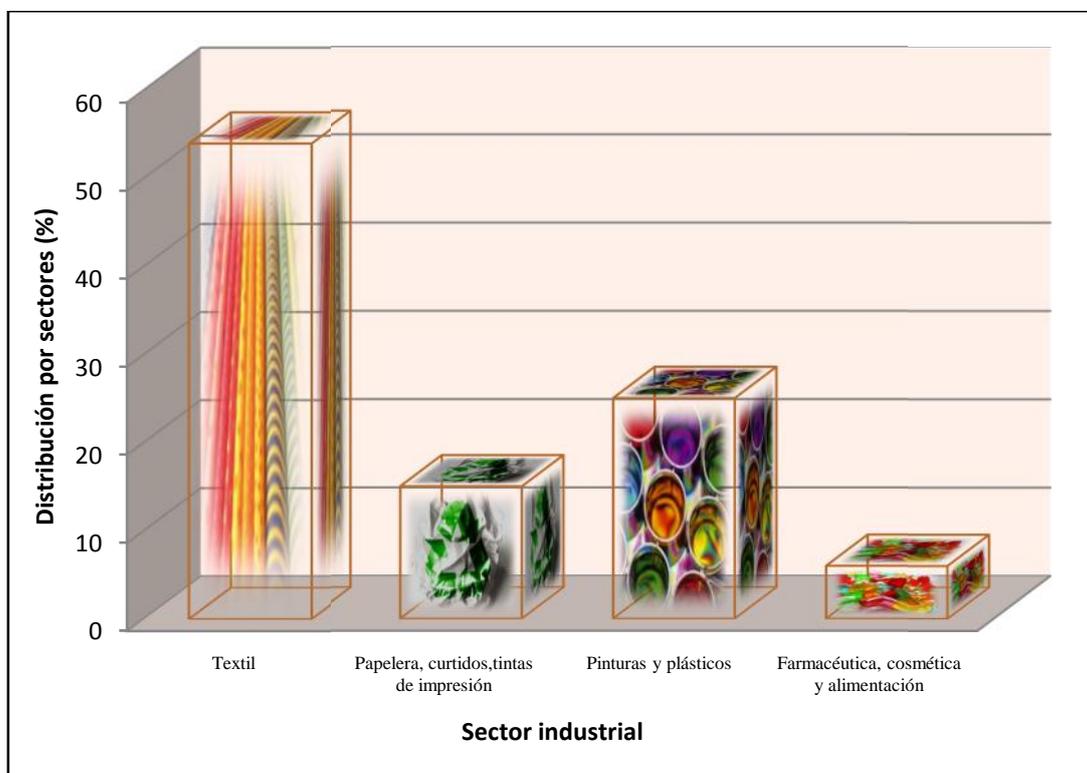


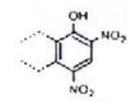
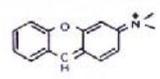
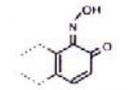
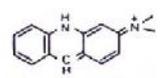
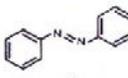
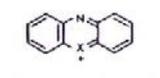
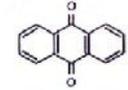
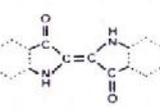
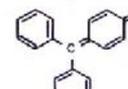
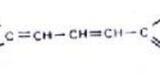
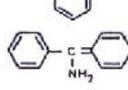
Figura 1. Aplicaciones industriales de los tintes sintéticos, distribución por sectores (Mielgo I., 2002).

El no tratar estos efluentes puede generar grandes problemas medioambientales y para la salud humana debido a su alta carga orgánica, toxicidad y contaminación estética, la cual también reduce la penetración de la luz y por tanto la fotosíntesis, dando lugar a procesos de eutrofización. Su peligrosidad también reside en la capacidad de generar subproductos a través de la oxidación, hidrólisis y otras reacciones químicas (Khataee et al., 2010), los cuales son tóxicos, cancerígenos y mutagénicos. Incluso concentraciones pequeñas tiene una gran consecuencia en el medio ambiente.

Los tintes generalmente tienen estructura molecular compleja aromática con origen sintético, que los hacen muy estables y difíciles de biodegradar. Comercialmente, existen más de 10.000 tintes disponibles (Gong et al., 2007). El sistema de clasificación internacional es el Colour Index, publicación editada por la Society of Dyers and Colourist en 1924 (Delee, 1998) basándose en la asignación de un nombre genérico determinado por las características de aplicación del producto y a continuación, un número CI basado en su estructura química en función del grupo cromóforo (Tabla 1).

Para el presente proyecto se han empleado tintes industriales suministrados por la empresa Padronesa Industrial de Curtidos S.A. (PICUSA), especializada en el curtido y acabado de pieles de bovino de alta calidad para el sector de la moda y el calzado y situada en Padrón, dentro de la comunidad autónoma de Galicia (España).

Tabla 1. Grupos cromóforos de las distintas clases de tintes industriales (Mielgo, 2002)

<i>Grupo cromóforo</i>	<i>Tipo</i>	<i>Grupo cromóforo</i>	<i>Tipo</i>
	Nitro		Xantenos
	Nitroso		Acridinas
	Azo		Quinoneiminas
	Antraquinonas		Indigos
	Trifenilmetanos		Cianinas
	Difenilmetanos		

### **1.1.2. Cromo**

Los metales pesados, como el cromo, están presentes en incontables efluentes procedentes de diversas actividades industriales tales como el sector textil y de curtido de pieles, agroindustrial, de refinamiento de minerales, etc. (Banerjee et al., 2012, Manzoor et al., 2013).

La presencia de tintes y cromo es habitual en los procesos textiles como es el curtido de pieles y su eliminación puede ser un problema ambiental. En estos casos, los efluentes con metales pesados deben ser tratados antes de ser liberados al medio, ya que no son biodegradables y tienden a bioacumularse en los tejidos de los animales, y entrar de este modo en la cadena alimentaria, llegando a ser un problema también para el ser humano (Rosales et al., 2012).

El cromo es un metal pesado y es considerado como uno de los 20 principales contaminantes en la lista de prioridades de sustancias peligrosas durante los últimos 15 años (Grabarczyk, et al., 2006). Este metal es ampliamente utilizado en la industria del procesado de cuero, durante el proceso de curtido se emplean altas concentraciones de Cr (III) para la mayor fijación de los tintes. Por tanto, los efluentes de dichas empresas contienen altas concentraciones de Cr (III) que en muchas ocasiones se oxida a Cr (VI) bajo condiciones ambientales particulares (Pakshirajan et al., 2013). Este es un hecho importante debido a que Cr (VI) es la forma más peligrosa; causando efectos adversos para la salud humana y genera toxicidad ambiental.

### **1.2. Tecnologías para el tratamiento de efluentes**

La contaminación por metales pesados, entre los que se encuentran tanto el Cr (III) como el Cr (VI), y el impacto a la salud pública, ha conducido al hombre a buscar alternativas para resolver este problema, aplicando métodos como son; osmosis inversa (Villanueva, 2007) , electrodiálisis (Driss, 2010), ultrafiltración (Ahalya et al., 2003), intercambio iónico (Maita, 2008; Ahalya et al., 2003), precipitación química (Martin, 2008), estos métodos pueden remover hasta el 99 % de la toxicidad de estos metales, sin embargo, y a pesar de su eficacia, el alto costo de instalación y mantenimiento de estas tecnologías hace imposible su aplicación a las pequeñas y medianas empresas. En consecuencia, el sector productivo que trabaja con metales pesados sigue generando descargas acuosas con metales altamente contaminantes (Rozas, 2008).

En el caso de contaminantes orgánicos los procesos incluyen: tecnologías de membrana, procesos de oxidación (Liakou, et al. 1997) y oxidación avanzada (Ehrampoush et al., 2010), técnicas electroquímicas (Oliveira, et al., 2007), procesos de coagulación-floculación (Panswed y Wongchaisuwan, 1986) y tratamientos biológicos (Daneshvar et al., 2007). No obstante, estos métodos no siempre son efectivos y además presentan el inconveniente de la producción de grandes cantidades de lodo tóxico presentando a su vez costos adicionales de disposición final (Aksu, 2005).

Además de las técnicas de tratamiento mencionadas anteriormente tenemos la adsorción que es una de las tecnologías más atractiva por su versatilidad, simple diseño, facilidad de operación y alta eficiencia de remoción de contaminantes (Rosales et al., 2012). La adsorción es un fenómeno superficial que implica la acumulación o concentración de una sustancia en una superficie o interfase, siendo la sustancia que se adsorbe el adsorbato y la fase donde ocurre la adsorción el adsorbente (Cooney, 1998). Dentro de las características más importantes para un buen adsorbente es una elevada estructura porosa con gran área superficial que permita alcanzar el equilibrio de adsorción en el menor tiempo posible (Gupta et al., 2009).

Así mismo, al igual que cualquier otra tecnología, el gran inconveniente es el elevado coste de los materiales con gran poder de adsorción, como pueden ser los carbones activos.

Por todo ello, el presente estudio se basa en la búsqueda de materiales de bajo coste que puedan ser empleados para la adsorción de diferentes contaminantes en medios acuosos.

### **1.3. Adsorbentes**

A lo largo del tiempo los materiales adsorbentes más empleados han sido la alúmina activa, zeolitas sintéticas, gel de sílice y carbón activo, siendo este último el adsorbente más ampliamente estudiado y aplicado en la industria. Los carbones activos se pueden obtener a partir de diferentes materiales, siempre que contengan una alta carga de carbono, y la activación de los mismos se hace a través de un tratamiento térmico y/o químico. La activación térmica se realiza con vapor de agua y/o dióxido de carbono, con temperaturas de proceso de 800°C a 1000°C. En la activación química, se mezcla el material carbonoso con un agente químico, y las temperaturas de proceso están alrededor de los 500°C. Todos estos procesos de activación del carbón proporcionan altas tasas de adsorción, tanto de contaminantes orgánicos como inorgánicos; sin embargo, su coste es un inconveniente en su uso general (Crini, 2006).

En la búsqueda de opciones económicamente viables para procesos de adsorción a gran escala, la atención se ha centrado en diversos residuos sólidos naturales, que son capaces de eliminar los contaminantes de aguas residuales. Estos materiales engloban desde biomasa microbiana, aluminosilicatos hasta residuos agroindustriales. Estos últimos son un materiales lignocelulósicos cuya disposición final suele presentar costos adicionales en las empresas, y debido a su alta disponibilidad y características fisicoquímicas puede ser considerado como biosorbentes potenciales (Rafatullah et al, 2010). El empleo de estos residuos como adsorbentes están ampliamente estudiados, empleando desde cáscara de castaña (Mejjide, 2015), de sandía (Banerjee, 2012), o de cacahuete (Gong, 2007) a paja de trigo (Robinson, 2002) o una mezcla de residuos agroindustriales (Rosales et al., 2015), entre otros. Entre los requisitos para encontrar un buen

adsorbente de bajo coste, se encuentran que sean biodegradables, que tengan una estructura porosa, estabilidad mecánica y química y afinidad con el contaminante (Cobas et al., 2014).

En el presente trabajo se ha evaluado la posible capacidad de adsorción de residuos de piña, procedentes principalmente de la piel o corteza externa de la piña, tal y como se puede observar en la Figura 2.



Figura 2. Imagen de los residuos de piña utilizada

Este residuo se genera en gran cantidad de empresas del procesamiento de la fruta. En la actualidad, este material no tiene ningún valor comercial, pero genera un problema medioambiental y económico debido a su alta carga orgánica y a su coste de eliminación. Respecto al empleo de cascara de piña se presentan escasa bibliografía, en algunos casos es empleado como sustrato para la creación de carbones activos, es por ello que se plantea la alternativa de obtener un biosorbente y experimentar el proceso de adsorción con un mínimo pretratamiento y aplicándolo a dos tipos de contaminantes modelos, mencionados anteriormente, como pueden ser los tintes y los metales pesados.

## 2. HIPOTESIS Y OBJETIVOS

### 2.1. Hipótesis

Los residuos agroindustriales se pueden emplear como adsorbentes de bajo coste para la eliminación de contaminantes orgánicos (tintes) e inorgánicos (Cr (VI)) en soluciones acuosas.

### 2.2. Objetivos

#### 2.2.1. Objetivo General

Evaluar la capacidad adsorbente de residuos agroindustriales de tintes industriales y metales pesados como el Cr (VI).

#### 2.2.2. Objetivos Específicos

- Encontrar un residuo con gran capacidad adsorbente.
- Realizar el pretratamiento y particulado del adsorbente, que no eleve demasiado su coste, incrementando significativamente el poder de adsorción.
- Caracterizar el adsorbente mediante técnicas de espectrofotometría de infrarrojos (FT-IR) y punto de carga cero.
- Caracterización mediante el estudio cinético e isotérmico para la adsorción de dos tintes industriales y un metal pesado en el residuo de piña.

Tabla 2. Plan de trabajo

ACTIVIDAD	MARZO			ABRIL				MAYO				JUNIO			
	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Estudios preliminares de adsorción.	■														
Pretratamiento del adsorbente.		■	■												
Caracterización del adsorbente.				■											
Caracterización de contaminantes.				■											
Estudios cinéticos.					■	■	■								
Estudios de las isotermas de adsorción.									■	■	■	■			
Procesamiento de datos.										■	■	■	■	■	
Redacción de trabajo de investigación.														■	■

### 3. MATERIALES Y METODOS

#### 3.1. Contaminantes

En el presente estudio se han empleado dos tintes comerciales, el Habana Derma DBN y el Rojo Derma BA, ambos fueron facilitados por la empresa Padronesa Industrial de Curtidos S.A. (España). También se ha empleado el Cr (VI) suministrado por Ridel Häen como  $K_2Cr_2O_7$ .

#### 3.2. Biosorbente

El residuo de piña utilizado en el presente trabajo de investigación procede de la empresa Freshcut S.L. Este residuo se genera durante el procesamiento primario de la piña y representa aproximadamente el 40% en peso del total de la materia prima en origen. El residuo suministrado por dicha empresa consta de la piel o parte externa de la piña y del cilindro central. En el presente trabajo se ha empleado la parte externa (Figura 2) ya que representa el mayor volumen del residuo.

La composición química del residuo de piña (% base seca) utilizado se muestra en la Tabla 3, apreciando el contenido de holocelulosa (total de los carbohidratos - celulosa y hemicelulosa), lignina, extractos y cenizas (Quesada et al., 2005).

Tabla 3. Propiedades y composición química del residuo de piña (Quesada et al., 2005)

Parámetro	Valor (% base seca)
Cenizas	4.60 ± 0.01
Humedad	13.5 ± 0.20
Solubilidad Agua Caliente	38.5 ± 0.02
Solubilidad Agua Fría	36.9 ± 0.02
Extractos ciclohexano/etanol	8.74 ± 0.01
Holocelulosa	42.7 ± 0.01
Lignina	27.7 ± 0.01
-celulosa	45.1 ± 0.02

El residuo fue recogido el mismo día de su manipulación en la empresa. Se lavó con abundante agua destilada para eliminar el almíbar generado por su alta concentración de azúcares. Posteriormente fue cortado en trozos de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup> y se dejó en estufa a 60°C hasta la eliminación total del agua.

### **3.3. Modificación estructural del biosorbente**

El residuo de piña fue pretratada usando peróxido de hidrógeno de acuerdo con Shen et al. (2011). Se realizó en matraces Erlenmeyer mediante la inmersión de 1,5 g de adsorbente en 150 ml de  $H_2O_2$  (1 M). Se dejó en agitación a 150 rpm durante 24 horas. Posteriormente el residuo de piña fue lavada con agua destilada con el fin de eliminar la presencia de  $H_2O_2$ , a continuación, se seca en estufa a 60°C durante 24 horas.

Una vez seco, el material fue molido y tamizado con el fin de tener partículas de tamaño inferior a 0.5mm.

### **3.4. Estimación del punto de carga cero**

El punto de carga cero ( $pH_{Pzc}$ ) o punto isoeléctrico se define como el valor de pH en el que la superficie es eléctricamente neutra, es decir, el número de cargas positivas en la superficie es igual al número de cargas negativas.

El  $pH_{Pzc}$  ha sido evaluado por valoración masiva (Noh and Schawarz, 2013). Se emplearon 50 ml de 0.1 M  $NaNO_3$  como electrolito ajustándose el pH con disoluciones de hidróxido de sodio y ácido nítrico hasta alcanza los valores deseados (en un rango de 3 a 11). La disolución se mantuvo en contacto con 1.5 g del residuo de piña, en agitación (150 rpm) a 25°C y durante 24 h para alcanzar el equilibrio.

Finalmente, las muestras se centrifugaron a 10000 rpm durante 5 minutos, se midió el pH del sobrenadante de las disoluciones, determinando el punto de carga cero como el promedio de los valores obtenidos anteriormente.

### **3.5. Ensayos de adsorción**

Para realizar los diferentes estudios relacionados con el proceso de adsorción se realizaron diferentes ensayos en modo batch. Todos ellos fueron llevados a cabo en matraces Erlenmeyer de 250 mL, y mediante la mezcla de 1 g de biosorbente y 50mL de la disolución del contaminante. Todos los contaminantes fueron testados a 4 diferentes concentraciones: 50 mg/l, 100 mg/l, 150 mg/l, 200 mg/l. Se mantuvieron en un incubador termostatzado (Termo scientific MaxQ800) el tiempo necesario hasta alcanzar el equilibrio. Se tomaron muestras periódicamente, las cuales fueron centrifugadas a 10000 rpm durante 5 minutos, con el objetivo de separar las partículas de adsorbente. El sobrenadante fue separado para su análisis.

### 3.5.1. Estudios cinéticos

La cinética de adsorción es importante porque permite entender mejor la ruta y el mecanismo de la propia adsorción. Además, se puede emplear para predecir el tiempo en que el adsorbato será eliminado de la solución acuosa. El proceso de adsorción es controlado por las siguientes etapas (Che-Galicia, 2011).

- Transporte externo: El transporte de masa por difusión de las moléculas del adsorbato desde la fase fluida a la superficie del sólido.
- Transporte interno: El transporte del adsorbato en el interior de la partícula por migración de las moléculas de la superficie externa del adsorbente hacia la superficie dentro de los poros y/o por difusión de las moléculas del adsorbato a través de los poros de la partícula.
- Proceso de adsorción: Las moléculas en los poros son adsorbidas de la solución a la fase sólida. Esta etapa es relativamente rápida, comparada con los dos primeros pasos; por lo tanto, se asume el equilibrio local entre las dos fases.

En el modelado cinético estos tres pasos se encuentran agrupados. La aplicación del modelo cinético sólo depende de la concentración inicial y final de la solución a diferentes intervalos de tiempo. Actualmente, existen diferentes modelizaciones de las cinéticas de adsorción (Herrejon, et al., 2008; Lozano Carreño y R. Peña, 2011; Rosales, et al., 2012). Los modelos cinéticos estudiados en el presente proyecto se citan a continuación.

- Cinética de Elovich (Eq. 1). Se emplea para la determinación de procesos de quimisorción de gases sobre sólidos, pero también de contaminantes en disoluciones acuosas. La ecuación que representa este modelo es,

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha * \beta) + \frac{1}{\beta} * \ln(t) \quad \text{Eq. 1}$$

Dónde:

$q_t$ , cantidad de soluto adsorbido en miligramos, por cantidad de adsorbente en gramos(mg/g)  
, velocidad inicial de la adsorción (g/mg·min)  
 $\beta$ , constante de desorción (g/mg)

- Cinética de pseudo-primer orden (Eq. 2). También llamada ecuación de Lagergren, la cual asume que el rango de cambio del soluto adsorbido por el adsorbente es directamente

proporcional a la diferencia de concentración en saturación (equilibrio) y la cantidad de adsorción en el tiempo. La ecuación que representa este modelo es:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 * t}) \quad \text{Eq. 2}$$

Donde:

$q_e$ , cantidad de adsorbato retenido por el adsorbente en el equilibrio (mg/g)

$q_t$ , cantidad de adsorbato retenido por el adsorbente a cualquier tiempo (mg/g)

$k_1$ , constante de velocidad de adsorción de Lagergren (L/g·min)

El inconveniente de este modelo cinético se basa en que la función exponencial tiende a infinito a tiempos elevados, ya que con el paso del tiempo la cantidad de adsorbato retenido se aproxima a su valor en el equilibrio. Como consecuencia, el modelo de pseudo-primer orden no se suele ajustar a los datos experimentales a tiempos elevados.

- Cinética de pseudo-segundo orden. El modelo cinético de pseudo-segundo orden considera que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente y que la velocidad de adsorción se encuentra controlada por quimisorción o adsorción química debido a la formación de enlaces químicos (interacciones fuertes) entre el adsorbente y el adsorbato o al intercambio de iones presentes en el medio (Ho y McKay, 2002). La ecuación que representa este modelo es:

$$q_t = q_e \frac{q_e}{1 + k_2 * q_e * t} \quad \text{Eq. 3}$$

Donde

$q_t$ , cantidad de adsorbato retenido por el adsorbente a cualquier tiempo (mg/g)

$q_e$ , cantidad teórica de soluto retenido por el adsorbente en el equilibrio (mg/g)

$k_2$ , constante de velocidad de pseudo-segundo orden (g/mg·min)

La constante de velocidad del modelo  $k_2$  se emplea para determinar la velocidad inicial de retención y el tiempo de semi-retención máxima, es decir, el tiempo en el que se alcanza la mitad de la retención máxima, a partir de (Eq. 4) y (Eq. 5) respectivamente.

$$h = k_2 * q_e^2 \quad \text{Eq. 4}$$

$$t_{1/2} = 1 / (k_2 * q_e) \quad \text{Eq. 5}$$

Donde:

$h$ , velocidad de adsorción inicial (mg/g·min)

$t_{1/2}$ , tiempo de semi-retención máxima (min)

$k_2$ , constante de velocidad de pseudo-segundo orden (g/mg·min)

$q_e$ , cantidad teórica de soluto retenido por el adsorbente en el equilibrio (mg/g)

El tiempo de semi-retención máxima aumenta linealmente con la concentración por lo que se puede deducir una expresión empírica que permite la estimación de este parámetro en función de la concentración inicial de contaminante (Rubinos, 2007).

- Cinética de Weber & Morris. Los modelos cinéticos vistos hasta ahora se corresponden con modelos basados en la reacción química del adsorbato con el adsorbente. El modelo cinético de difusión intraparticular (Weber y Morris, 1963) es, como su nombre indica, un modelo cinético basado en la difusión del adsorbato hasta penetrar en el adsorbente. La ecuación 6 es la que rige el proceso:

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + I \quad \text{Eq. 6}$$

Donde:

$k_{id}$ , es la constante de velocidad de adsorción en difusión intraparticular (mg/g·min)

$I$ , es la intersección u ordenada en el origen, obtenida por extrapolación de la porción lineal y proporcional al espesor de la capa límite del adsorbente (mg/g)

Cuando la difusión intraparticular es el paso limitante en la velocidad del proceso, la representación gráfica del adsorbato retenido frente a la raíz cuadrada del tiempo de contacto ( $t^{0.5}$ ) debería dar una línea recta, que pasará por el origen de coordenadas.

En todos los ajustes se ha estudiado también el error estándar de la estimación (EEE) (Eq. 7). El EEE sirve para evaluar la variabilidad del modelo y se determinan los valores de error estándar de la estimación que proporciona una medida del ajuste entre los datos teóricos y experimentales y se define mediante la siguiente ecuación:

$$EEE = \sqrt{\frac{\sum (q_{exp} - q_{cal})^2}{n-2}} \quad \text{Eq. 7}$$

Donde:

EEE, valor de error estándar de la estimación (mg/g)

$q_{exp}$ , cantidad de adsorbato retenido por el adsorbente experimentalmente (mg/g)

$q_{cal}$ , cantidad de adsorbato retenido por el adsorbente teóricamente (mg/g)

n, número de medidas

Se asume que el modelo con el mayor coeficiente de regresión y menor valor de EEE se ajusta correctamente a los datos experimentales y permite explicar el mecanismo de adsorción de los contaminantes estudiados en el residuo de piña.

### 3.5.2. Estudios isotérmicos

Las isotermas de adsorción son la relación entre la cantidad adsorbida de una sustancia y su concentración en el equilibrio. Las isotermas de adsorción son herramientas vitales en el diseño de sistemas de adsorción para una tarea específica a partir de la correlación de los datos experimentales, de por sí, es importante obtener información del equilibrio de adsorción en un sistema dado. Al existir varios modelos que indagan acerca de las isotermas de adsorción, es posible obtener información variada (Febrianto et al., 2009) y valiosa como los mecanismos y pasos determinantes del proceso de adsorción y las propiedades superficiales y afinidad del sorbente (El Nemr et al. 2009). En la mayoría de modelos se emplean las mismas variables para la determinación de los valores característicos a diferentes niveles en el proceso de adsorción.

- Isoterma de Henry o Lineal (Eq.8): Establece que la adsorción es directamente proporcional a la concentración de soluto. Este modelo solo se aplica a concentraciones muy bajas de soluto, presupone una superficie “infinita”, sin restricciones y que no existe interacción entre las moléculas adsorbidas. El modelo se define con la siguiente fórmula:

$$q_e = k_h * C_e \quad \text{Eq. 8}$$

Donde:

$q_e$ , es el uptake ( $\text{mg}_{\text{contaminante}}/\text{g}_{\text{adsorbente}}$ )

$K_h$ , ( $\text{g}_{\text{adsorbente}}/\text{L}$ ) la constante de la ecuación

$C_e$  la concentración del soluto ( $\text{mg}_{\text{contaminante}}/\text{L}$ ).

- Isotermas de Langmuir (Langmuir I, 1918) (Eq. 9): Este modelo presupone que el adsorbente tiene una estructura homogénea con un número fijo de lugares de adsorción, es

decir que cuando una molécula del contaminante ocupa un centro de adsorción este ya no está disponible para otra futura molécula. El modelo se define por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_{max} * b_L * C_e}{1 + b_L * C_e} \quad \text{Eq. 9}$$

Donde:

$q_{max}$ , (mg<sub>contaminante</sub>/g<sub>adsorbente</sub>) es la constante que corresponde al máximo adsorbible por el sistema.

$b_L$ , (l/mg<sub>contaminante</sub>) es la constante relacionada con la entalpía de adsorción está relacionada con la afinidad entre el adsorbente y el soluto.

$q_e$ , (mg<sub>contaminante</sub>/g<sub>adsorbente</sub>) es la capacidad de retención de adsorbente.

$C_e$ , (mg<sub>contaminante</sub>/l) es la concentración de la disolución en equilibrio.

- Isoterma de Freundlich (Freundlich, 1906) (Eq. 10): Es interpretada como la adsorción en adsorbente de heterogénea superficie, o superficies con centros de adsorción de variada afinidad. Este modelo se fundamenta en que solo hay adsorción física, sin crearse asociación molécula-adsorbente tras la adsorción. La isoterma se define con:

$$q_e = k_f * C_e^{1/n} \quad \text{Eq. 10}$$

Donde

$k_f$ , es la constante de Freundlich ((mg<sub>contaminante</sub>/g<sub>adsorbente</sub>)(mg<sub>contaminante</sub>/L)<sup>1/n</sup>)

$n$ , es otra constante de Freundlich que caracteriza la afinidad entre el adsorbente y el soluto.

### 3.6. Técnicas analíticas

Las diferentes técnicas analíticas detalladas a continuación se realizaron con el fin de evaluar las características de los materiales, así como la determinación de la concentración de los contaminantes.

#### 3.6.1. Espectrofotometría infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

La espectrofotometría FT-IR es una técnica instrumental que permite la identificación tanto de materiales orgánicos como inorgánicos, tales como sulfatos, carbonatos, silicatos, nitratos, oxalatos y se basa en la interacción de la radiación electromagnética con el material, y la vibración de las moléculas que la componen. En el presente trabajo este procedimiento proporciona un análisis cualitativo de la composición de la muestra que fue secada en horna a 60°C. El equipo

empleado Jasco FT/IR4000 equipado de un interferómetro tipo Michelson de 45° acoplado a una fuente y a un sistema de detección de radiación infrarroja, un láser He-Ne como referencia interna y el software suministrado por el fabricante, Jasco Spectra Manager II.

Los espectros IR de las muestras se registraron en modo transmitancia en el intervalo de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 1  $\text{cm}^{-1}$  y acumulando 60 escaneos por muestra. Todos los análisis se llevaron a cabo por duplicado y la asignación de bandas se ha realizado según Ajoung y Breese (1998) y Lee & Lan (2006). El biosorbente fue examinado antes y después del proceso de adsorción.

### 3.6.2. Determinación de Tintes

La concentración de los tintes en las muestras se determina mediante técnicas espectrofotométricas utilizando el espectrofotómetro Jasco V-630 con sistema óptico monocromo, fuente de luz de doble haz con lámpara de deuterio y lámpara tungsteno halógeno con rango de longitud entre 190-350 nm y 330-1100 nm, respectivamente, detector de fotodiodo de silicio (S1337) y el software Spectra Manager II para la monitorización de los datos.

Se realizaron barridos de absorbancia para un rango de longitud de onda de 250 a 900 nm. Para determinar la concentración de tinte de las muestras, se realizaron previamente las rectas de calibrado, midiendo el área debajo de la curva en el rango de longitud de onda entre 450-750 nm. En la Figura 3, podemos observar los picos característicos de cada uno de los tintes ensayados en este trabajo.

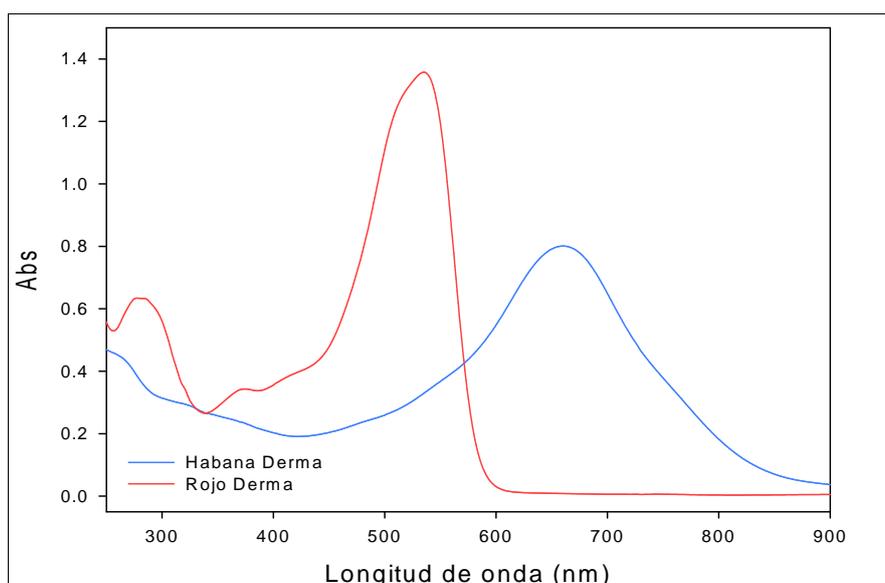


Figura 3. Los perfiles característicos de los tintes Habana derma y Rojo derma, en un rango de longitud de onda entre 250-900nm

### **3.6.3. Determinación de cromo**

La concentración de cromo hexavalente se determino por el método de colorimetría 1,5 – difenilcarbacida, usando un espectrofotómetro Jasco V-360 a longitud de onda de 540 nm (Eaton et al., 1995). La concentración de cromo hexavalente se determinó usando una curva de calibración con soluciones estándares, mientras que el cromo trivalente se obtuvo de la diferencia de cromo hexavalente y cromo total realizado según norma une 77061.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Estudios preliminares de adsorción

Inicialmente, se realizó un estudio comparativo preliminar de adsorción. Para ello, se utilizaron como materiales adsorbentes zeolita, cascara de castaña y el residuo de piña. Para analizar el comportamiento de los diferentes materiales y evaluar su capacidad adsorbente se utilizan dos colorantes (Habana derma y Rojo derma). Estos colorantes son compuestos orgánicos que presentan coloración en medios acuosos y su desaparición (adsorción) se puede seguir por la reducción de color en el medio. Esa diferencia de color se mide por espectrofotometría.

En primer lugar, se pesaron 0.5 g de material a ensayar en un tubo de vidrio y se adicionan 25 mL de disolución coloreada, los ensayos se realizaron por duplicado. En la Figura 4 se presenta el aspecto de las diversas mezclas realizadas. El siguiente paso fue poner dichas disoluciones en el agitador de tubos rotatorios, para favorecer la adsorción del colorante a los diferentes materiales. Posteriormente, se tomaron muestras del líquido a lo largo del tiempo: 0, 15 y 30 minutos. La primera medida se toma directamente de la disolución coloreada, previa a su mezcla con los diferentes materiales adsorbentes.

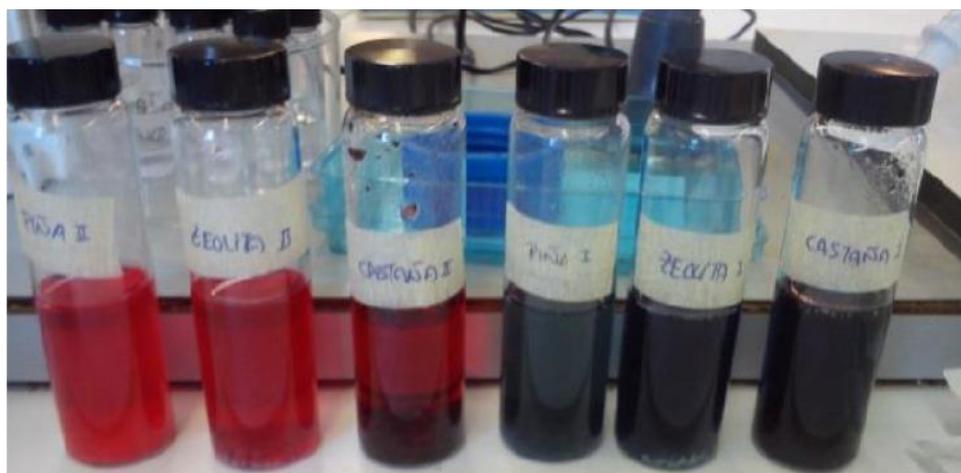


Figura 4. Disoluciones coloreadas con los distintos materiales a ensayar (Izq: Rojo derma y dcha: Habana derma).

Los resultados obtenidos mostraron que el adsorbente más eficaz fue el residuo de piña, que permite la reducción de color en un 77,0% y 46,7% para el Habana derma y Rojo derma, respectivamente tras 30 minutos de contacto. Mientras que la zeolita y la castaña solo adsorben el 14% y el 21,3%, respectivamente de tinte Habana derma. Por otro lado, ambos materiales no son capaces de adsorber el tinte Rojo derma. Todos estos resultados demuestran que el residuo de piña es un material adecuado y por ello se profundizará en su estudio como material adsorbente.

## 4.2. Determinación del punto de carga cero

El pH en el que una superficie mineral cambia su carga neta superficial como resultado exclusivo de la adsorción de iones  $H^+$  o  $OH^-$  se denomina punto de carga cero ( $pH_{PZC}$ ) o punto isoeléctrico (Stumm y Morgan, 1996). Este parámetro es característico para cada sólido e independiente de la composición de la solución. Puede ser determinado en lo que se denomina una solución electrolítica indiferente, es decir, aquella en la que los cationes y aniones de la sal mayoritaria no tienden a quedar adsorbidos (Langmuir D, 1997).

El  $pH_{PZC}$  es el punto de intersección entre los iones liberados y los pH ensayados, como se puede ver en la Figura 5. En este caso, para el residuo de piña, el valor corresponde a un pH 3.6443. La superficie total de las partículas del residuo de piña está cargada positivamente cuando el pH es inferior al  $pH_{PZC}$  y cargada negativamente cuando el pH del medio es superior al valor de  $pH_{PZC}$ .

Por ello, y debido al carácter aniónico reportado en la bibliografía de los dos tintes empleados, todas las disoluciones fueron realizadas en un pH inferior al  $pH_{PZC}$ , para así favorecer la atracción de cargas entre los contaminantes y la superficie del adsorbente.

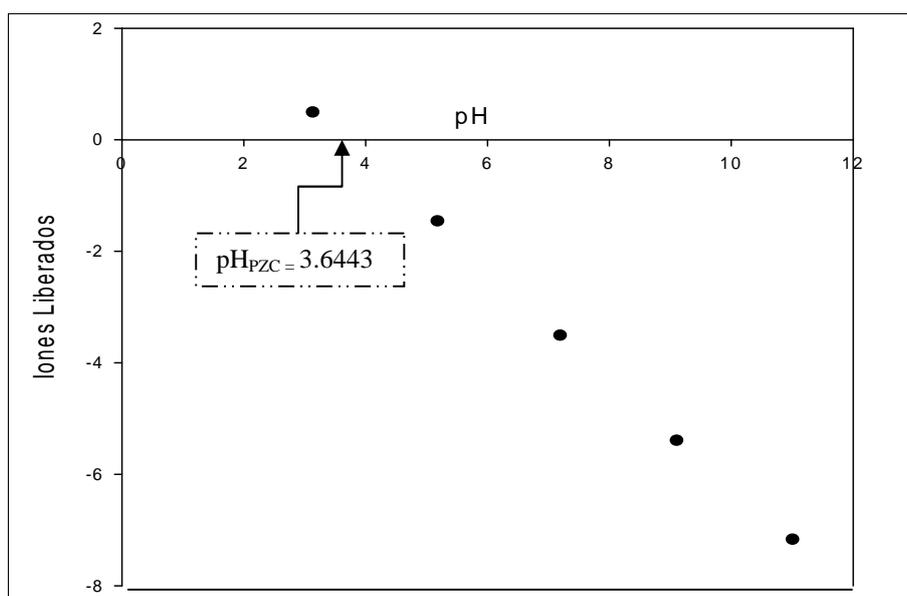


Figura 5. Distribución de carga superficial neta del biosorbente

## 4.3. Puesta a punto de la técnica de cuantificación de los tintes y de Cr (VI)

Inicialmente, fue necesario poner a punto los métodos de cuantificación de la concentración de los diversos contaminantes evaluados. Por ello, previamente a los ensayos de adsorción se realizaron curvas de calibrado para cada uno de los contaminantes ensayados. En la Figura 6 se presentan los resultados experimentales obtenidos tanto para los tintes como para el Cr (VI). A partir de estos datos se obtuvo las rectas de calibrado, realizada a partir de una regresión lineal de

los datos obtenidos al analizar la absorbancia de la disolución de los tintes y de la reacción colorimétrica en la valoración del Cr (VI) a diferentes concentraciones. Para todos los ensayos de adsorción se realizaron todas las medidas dentro del rango de absorbancia obtenidas en la curva de calibrado, en caso de sobrepasar dicha absorbancia se realizaron las pertinentes diluciones.

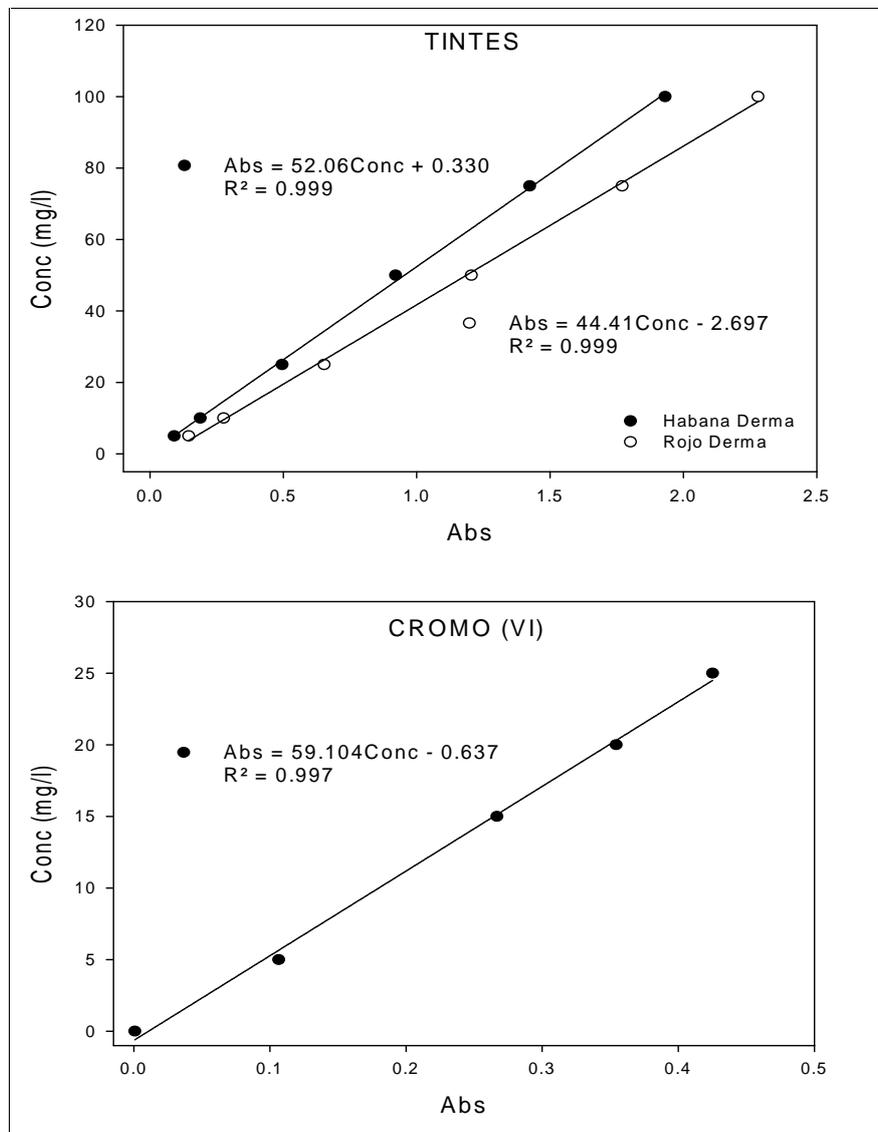


Figura 6. Curva de calibración obtenida experimentalmente para soluciones de tintes de 0 a 100 mg/L y Cromo hexavalente de 0 a 25 mg/l por espectrofotometría UV-Visible.

#### 4.4. Estudios cinéticos

##### 4.4.1. Tintes

El residuo de piña pretratado con peróxido de hidrogeno se empleó como adsorbente en los ensayos de adsorción de dos tintes industriales (Habana derma y Rojo derma) en solución acuosa y a diferentes concentraciones. Los datos cinéticos muestran la influencia del tiempo de contacto en la eliminación del color de los tintes a diferente concentración como muestra. En la Figura 7, se representa el uptake (miligramos de contaminante adsorbidos por gramo de biosorbente) frente al tiempo. La velocidad de adsorción de ambos tintes fue más rápida en los primeros 45 minutos debido a la elevada área superficial disponible para la adsorción de moléculas de tinte. Sin embargo, poco a poco disminuyó con el tiempo hasta que se alcanza el equilibrio alrededor de los 200 minutos, debido a la disminución de la superficie disponible del biosorbente y por tanto menos sitios de unión. En la Tabla 4 se muestra los valores de uptake obtenidos al tiempo de equilibrio (24 horas).

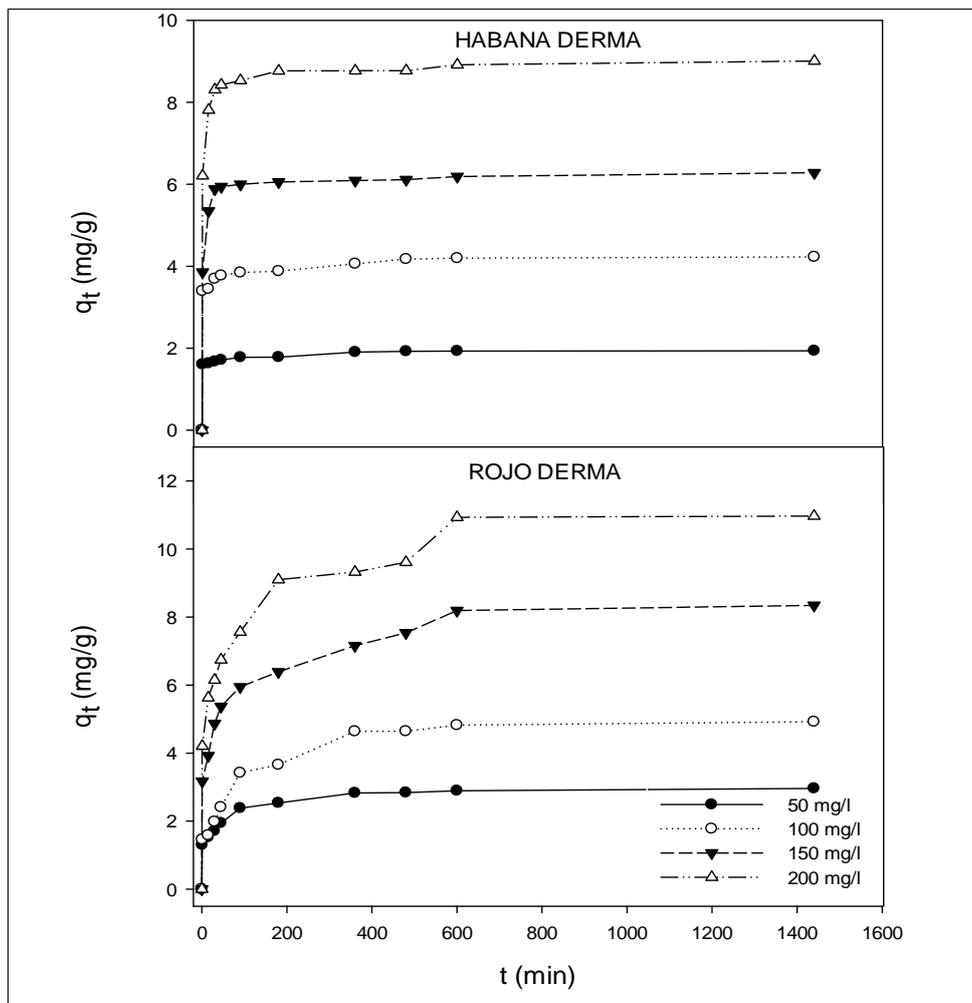


Figura 7. Cinética de la adsorción de tintes en el residuo de piña

Tabla 4. Datos uptake y concentración en equilibrio a las 24 horas

	<b>Habana derma</b>				<b>Rojo derma</b>			
<b>C<sub>i</sub> (mg/L)</b>	<b>50</b>	<b>100</b>	<b>150</b>	<b>200</b>	<b>50</b>	<b>100</b>	<b>150</b>	<b>200</b>
<b>C<sub>e</sub> (mg/L)</b>	3.5476	5.5586	6.0055	7.4438	2.4789	6.7747	20.569	35.8881
<b>Q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	1.9306	4.1949	6.1869	8.9144	2.9619	4.9186	8.3417	10.968

El estudio cinético se lleva a cabo mediante el ajuste de los modelos cinéticos detallados anteriormente a los datos experimentales. Estos ajustes fueron realizados con el programa matemático SigmaPlot 11.0. En la figura 8A y 8B se muestran los ajustes a los diferentes modelos para las diversas concentraciones de cada tinte ensayado. Por otro lado, en la Tabla 5 se presentan los valores de las constantes de cada modelo, así como los valores del coeficiente de correlación y el EEE. Como se puede observar, el modelo de pseudo-segundo orden presenta el mejor ajuste entre el modelo y los datos experimentales. Aunque tal y como se puede observar en la Tabla 5, el coeficiente de correlación obtenido en el modelo de Elovich, en algunos casos, también muestra un buen ajuste, sin embargo el EEE es mucho mayor, por lo que se considera que el mejor ajuste para caracterizar el sistema es el modelo de pseudo-segundo orden. Los estudios realizados en el presente trabajo reportan hallazgos que están en concordancia con otros trabajos en los cuales se ha determinado modelos cinéticos y uptakes similares para la adsorción de similares adsorbatos pero con diferente tipo de adsorbente (Mejjide , 2015). Por otra parte los ensayos realizados por Nabil et al., 2015) obtienen un mayor uptake (19.7 mg/g) para concentraciones de tintes a 200 mg/l en un tiempo menor pero trabajando a partir de carbón activo de residuos de piña.

## HABANA DERMA

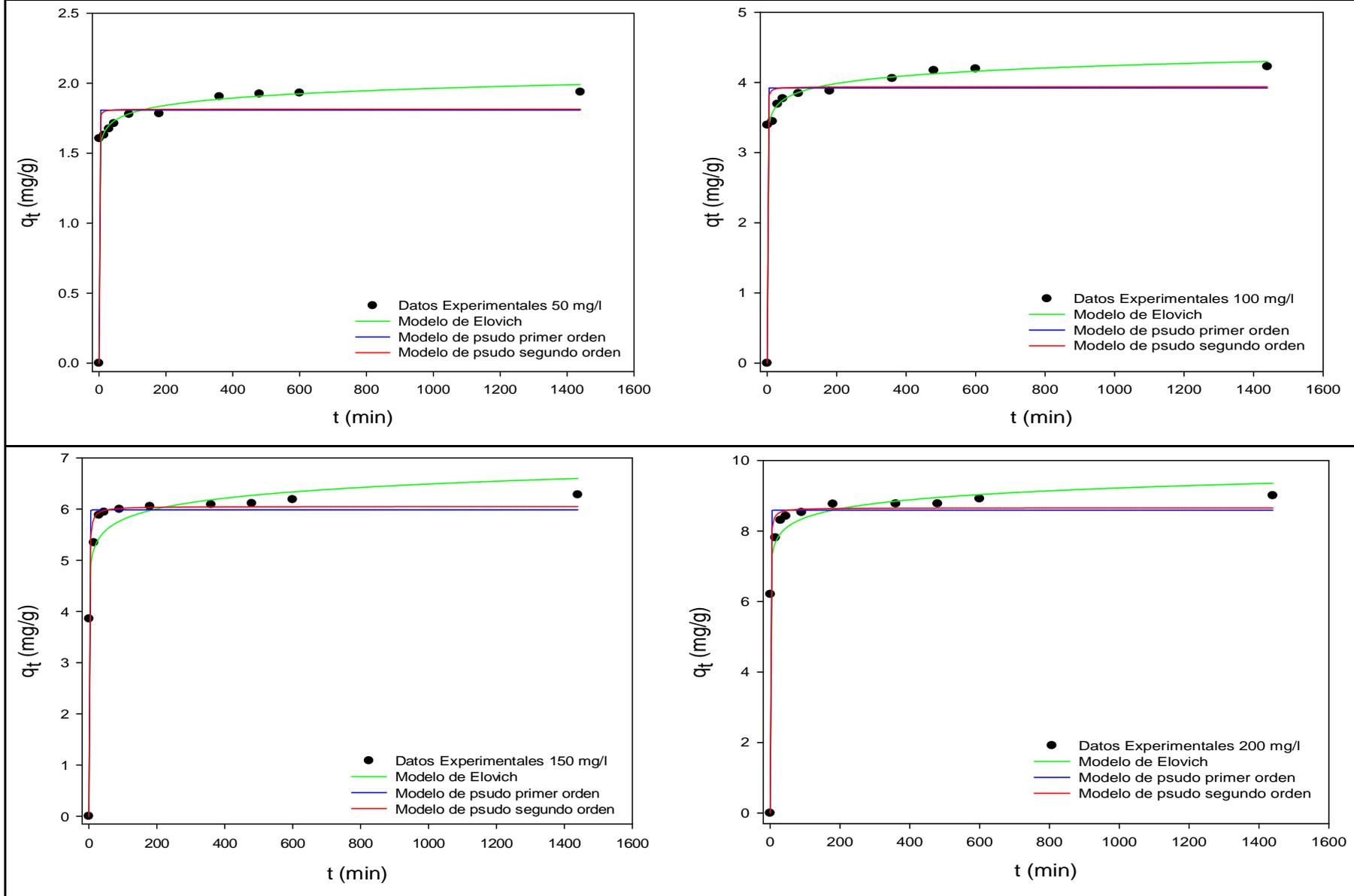


Figura 8A. Ajuste de los diferentes modelos cinéticos para el tinte Habana derma

## ROJO DERMA

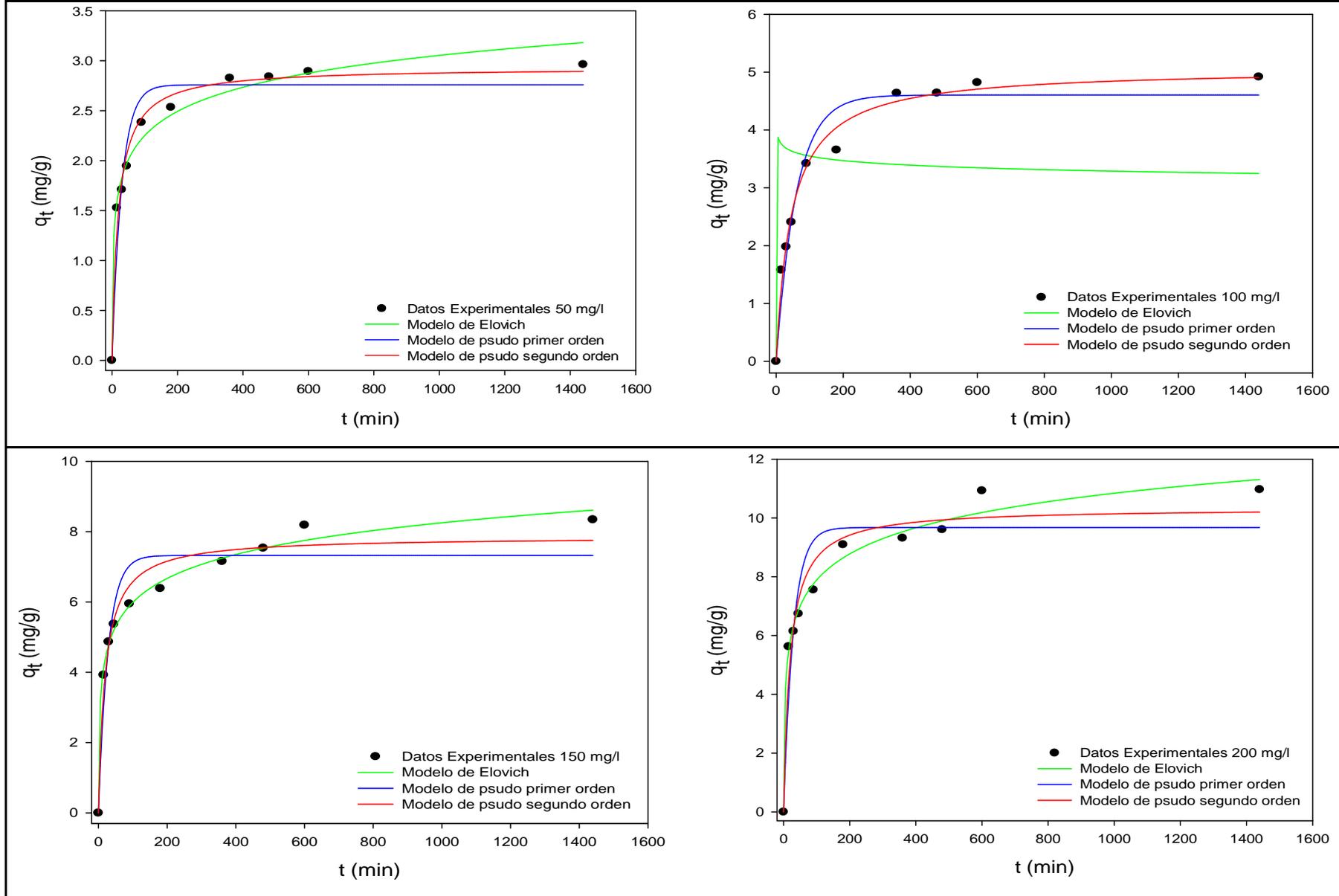


Figura 8B. Ajuste de los diferentes modelos cinéticos para el tinte Rojo derma

Tabla 5. Parámetros cinéticos obtenidos para la eliminación de tintes

		HABANA DERMA				ROJO DERMA			
	C <sub>i</sub> (mg/L)	50	100	150	200	50	100	150	200
<b>MODELO ELOVICH</b>	(g/mgmin)	1.6E+07	5.6E+07	6.8E+05	3.0E+07	2.2336	-2.3E-17	4.3239	6.0331
	β (g/mg)	13.280	6.2735	3.3190	2.7263	2.8703	-8.8809	1.0164	0.7801
	R <sup>2</sup>	0.9890	0.9931	0.9746	0.9893	0.9841	0.3062	0.9931	0.9883
	EEE	351.28	166.06	65.025	60.280	20.147	309.41	0.3390	3.8586
<b>MODELO PSEUDO PRIMER ORDEN</b>	q <sub>e</sub> (mg/g)	1.8081	3.9205	5.9873	8.5885	2.7588	4.6046	7.3239	9.6754
	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	2.1855	2.0089	1.0333	1.2820	0.0340	0.0166	0.0356	0.0340
	R <sup>2</sup>	0.9624	0.9611	0.9834	0.9843	0.9461	0.9584	0.9117	0.8934
	EEE	0.1199	0.2646	0.2696	0.3692	0.2419	0.3849	0.8372	1.2100
<b>MODELO PSEUDO SEGUNDO ORDEN</b>	q <sub>e</sub> (mg/g)	1.8149	3.9386	6.0533	8.658	2.9317	5.0633	7.8555	10.341
	k <sub>2</sub> (g/mg*min)	3.7435	1.4168	0.2742	0.2768	0.0180	0.0043	0.0065	0.0049
	h (g/mg*min)	12.330	21.978	10.050	20.749	0.1550	0.1112	0.4032	0.5284
	t <sub>1/2</sub> (min)	0.1472	0.1792	0.6023	0.4173	18.908	45.510	19.484	19.571
	R <sup>2</sup>	0.9653	0.9649	0.9910	0.9898	0.9868	0.9878	0.9675	0.9561
	EEE	0.1152	0.2515	0.1982	0.2972	0.1196	0.2087	0.5081	0.7764

En la Figura 9 se muestra el ajuste al modelo de difusión de intrapartícula, que refleja la existencia de multilinealidad en el proceso de adsorción, con tres regiones diferenciadas para los tintes probados. La primera parte lineal comprende el período de adsorción de entre 0 y 1 min, y representa la transferencia de masa externa o difusión del contaminante a través de la capa límite del biosorbente, con una rápida distribución del tinte sobre la superficie externa del residuo de piña.

La segunda porción lineal corresponde al periodo de adsorción de entre 1 a 45 minutos y 1 a 180 minutos, para el Habana derma y Rojo derma, respectivamente, y representa la difusión intraparticular y la unión del tinte con los lugares activos internos del adsorbente. Finalmente, la tercera parte, de 45 y 180 minutos para adelante, indica una saturación del proceso de adsorción, el modelo se aplico a las diferentes concentraciones obteniendo similares resultados, por lo que se representa solo la concentración de 200 mg/l de cada tinte. Los valores de la constante de velocidad de adsorción en difusión intrapartícula ( $K_{id}$ ) para los segmentos son,  $K_{id1}$  6.205 ( $\text{mg/g}\cdot\text{min}^{0.5}$ ),  $K_{id2}$  0.402 ( $\text{mg/g}\cdot\text{min}^{0.5}$ ),  $K_{id3}$  0.016 ( $\text{mg/g}\cdot\text{min}^{0.5}$ ), para el Habana derma y  $K_{id1}$  4.203 ( $\text{mg/g}\cdot\text{min}^{0.5}$ ),  $K_{id2}$  0.383 ( $\text{mg/g}\cdot\text{min}^{0.5}$ ),  $K_{id3}$  0.079 ( $\text{mg/g}\cdot\text{min}^{0.5}$ ), para Rojo derma.

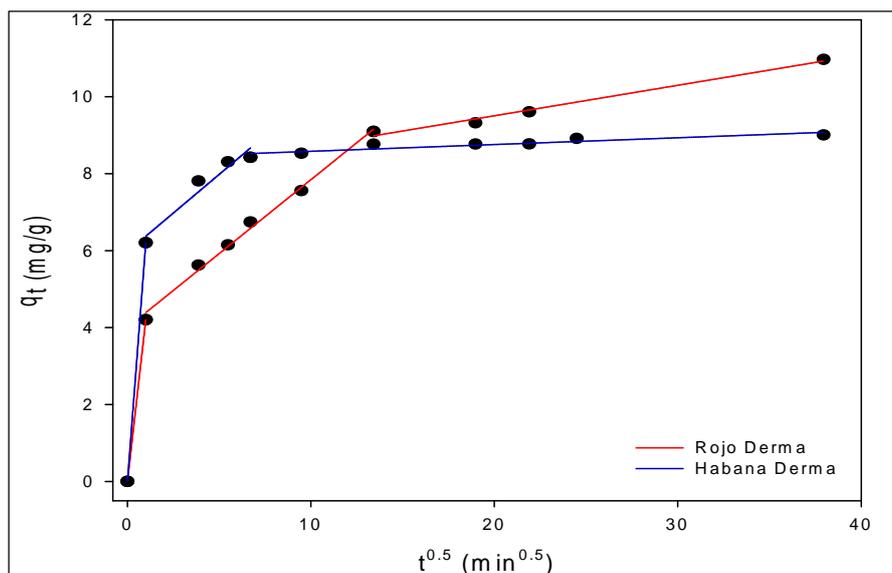


Figura 9. Modelo cinético de difusión intraparticular para la adsorción de tintes

#### 4.4.2. Cromo

Los ensayos cinéticos para el Cr (VI) se realizaron de igual modo que para los tintes. La figura 10, muestra el ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos mencionados anteriormente. Por otra parte, en la Tabla 6 se muestran las constantes de los diferentes modelos, los coeficientes de regresión y los EEE. Como se puede observar, al igual en que el caso de la cinética de los tintes, el proceso de adsorción de Cr (VI) se ajusta a un modelo cinético de pseudo-segundo

orden. Este comportamiento cinético indica que los iones de Cr (VI) fueron adsorbidos en la superficie del biosorbente a través de la interacción química tales como enlaces iónicos o covalentes (Attia et al., 2010). Estos resultados están en total acuerdo con los encontrados en otros trabajos en los cuales se ha observado que los sistemas de adsorción evaluados siguen este modelo para describir el proceso de adsorción del Cr (VI) (Rodrigues et al., 2010; Hu et al., 2011).

Se observa que los valores de uptake reportados del modelo de pseudo-segundo orden, para la adsorción del Cr (VI) en residuos de piña, son menores que los obtenidos por otros autores para el mismo adsorbato en distintos adsorbentes, como carbón activado procedente de cascara de coco (Babel, 2000) o cascara de avellana (Kobyta, 2004) que muestran valores de 10.88 mg/g y 17.7 mg/g, respectivamente. Todos ellos tienen como base el carbón activo, que es un material reconocido como el mejor adsorbente aunque tiene un alto costo de procesamiento, lo que hace que no sea rentable su aplicación. Por el contrario, el residuo presentado en el presente proyecto presenta una mayor relación eficacia/coste y por lo tanto parece un buen candidato para la remediación de este tipo de contaminantes. Adicionalmente, tal y como se puede ver la Figura 10, el equilibrio se alcanzó, a tiempos de 45 min, 180 min, 1440 min y 1440 min, para las concentraciones de 50, 100, 150 y 200 mg/l, respectivamente. Cabe destacar que para descartar la reducción de Cr (VI) a Cr (III) y considerar valores falsos de uptake, al no cuantificar correctamente la evolución de la concentración del contaminante objeto de estudio, se realizó la determinación de Cr total, comprobando que solo un porcentaje muy bajo, casi insignificante, quedó en el medio en forma de Cr (III).

En la figura 11 se muestra el ajuste al modelo de Weber & Morris, presentando varios segmentos lineales que indican las sucesivas etapas del proceso (Rosales et al., 2012). Los tres segmentos lineales son evidentes y las pendientes del segmento indican las constantes de la velocidad de adsorción del Cr (VI) durante las tres etapas:  $k_{id1}$  3.796 (mg / g · min<sup>0.5</sup>),  $k_{id2}$  0.379 (mg / g · min<sup>0.5</sup>) y  $k_{id3}$  0.042 (mg / g · min<sup>0.5</sup>). Los resultados obtenidos en este trabajo para la adsorción de Cr (VI) en residuos de piña están en coherencia con los obtenidos por otros autores para la adsorción de este mismo contaminante en diferentes residuos (Mohanty et al, 2005; Hossain et al, 2005; Bhattacharya et al, 2008).

## CROMO (VI)

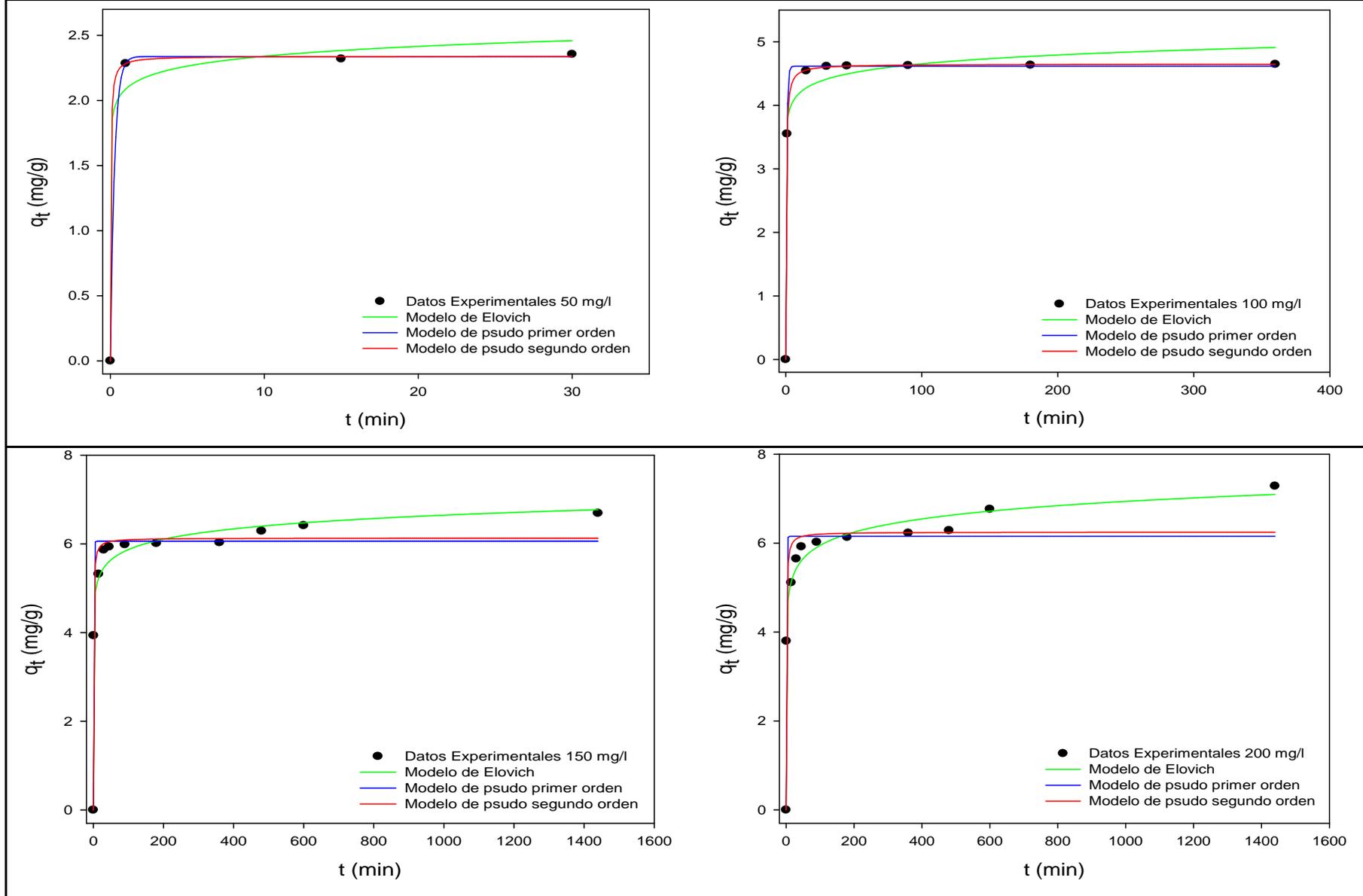


Figura 10. Ajuste a los diferentes modelos cinéticos a Cr (VI)

Tabla 6. Parámetros cinéticos obtenidos para la eliminación de Cr (VI)

	$C_i$ (mg/L)	50	100	150	200
<b>ELOVICH</b>	(g/mgmin)	2,2E+07	2,4E+07	1,3E+05	4,5E+03
	$\beta$ (g/mg)	9,1659	4,9950	2,9700	2,3294
	$R^2$	0.9868	0.9864	0.9849	0.9894
	EEE	332,96	126,60	51,479	29,611
<b>PSEUDO PRIMER ORDEN</b>	$q_e$ (mg/g)	2,3371	4,6155	6,0607	6,1546
	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	3,7851	1,4676	1,0464	0,9592
	$R^2$	0.9998	0.9996	0.9636	0.9227
	EEE	0,0249	0,0366	0,3857	0,6211
<b>PSEUDO SEGUNDO ORDEN</b>	$q_e$ (mg/g)	2,3403	4,6490	6,1312	6,2461
	$k_2$ (g/mg*min)	17,225	0,6958	0,2698	0,2150
	$h$ (g/mg*min)	94,340	15,038	10,142	8,3893
	$t_{1/2}$ (min)	0,0248	0,3092	0,6045	0,7445
	$R^2$	0.9999	0.9999	0.9770	0.9399
	EEE	0,0235	0,0091	0,3231	0,5478

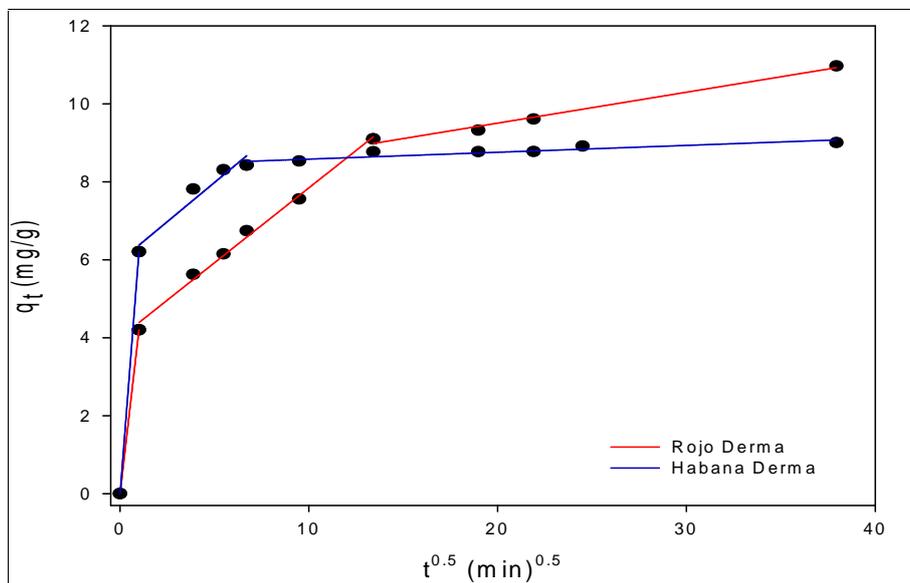


Figura 11. Modelo cinético de difusión intraparticulada para la adsorción de Cr VI

#### 4.5. Estudio isotérmicos

Las isotermas de adsorción nos indican la relación de equilibrio entre la concentración de adsorbato en la fase líquida y la concentración en las partículas de adsorbente a una temperatura determinada. Por tanto, son necesarias para conocer cómo los solutos están distribuidos entre el líquido y sólido el adsorbato cuando los procesos de adsorción estudiados están en equilibrio. Como ya se ha comentado en la sección de materiales y métodos existen diferentes modelos que nos permiten conocer la cantidad máxima de contaminante que puede ser adsorbida por el material para una concentración en disolución dada, ello quiere decir la relación entre  $C_e$  (concentración en equilibrio) y  $q_e$  (cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio).

##### 4.5.1. Tintes

En la Figura 12 se muestra los ajustes de los modelos de isotermas a los datos experimentales obtenidos para el proceso de adsorción de los tintes objeto de estudio. De entre todos los modelos evaluados, se observa que el modelo de Freundlich se ajusta mejor, presentando un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) elevado de 0.98 y 0.99 para el tinte Habana derma y Rojo derma, respectivamente. Por otra parte, la constante de una isoterma de Freundlich nos permite obtener un parámetro de evaluación de la desviación de la linealidad de la adsorción. Así, si  $n$  es igual a la unidad se deduce que la adsorción es lineal. Esto significa que los sitios de adsorción son homogéneos en la energía y la interacción que se produce entre las especies adsorbidas. Lo cual está en concordancia con el modelo de Langmuir e implica que el grado de adsorción no se modifica con los cambios en la concentración de soluto (Schwarzenbach et al., 1993). Sin embargo, si  $n < 1$ , implica que el aumento de adsorción modifica el adsorbente de una manera que genera un aumento en la capacidad de sorción, como la formación de nuevos sitios de adsorción. Cuando  $n > 1$  o se hace más grande, la adsorción es favorable sugiriéndose una adsorción física. (Özcan et al., 2005; Jiang et al., 2002).

En el caso objeto de estudio, se ha determinado que el valor de la constante  $n$  es 0.4637 para el tinte Habana derma, lo cual indica que es evidente que las reacciones químicas específicas se producen entre contaminante y los sitios de adsorción intercaladas, lo que se traduce en un incremento de la capacidad de adsorción. Este valor sugiere que existe adsorción química en lugar de adsorción física para el tinte. Sin embargo, para el tinte Rojo derma, el valor de  $n$  es de 2,04, lo que representa una adsorción favorable, y sugiere que la adsorción es física, así como que la unión de adsorción es débil (Özcan et al, 2005) llevándose a cabo mediante fuerzas de van der Waals.

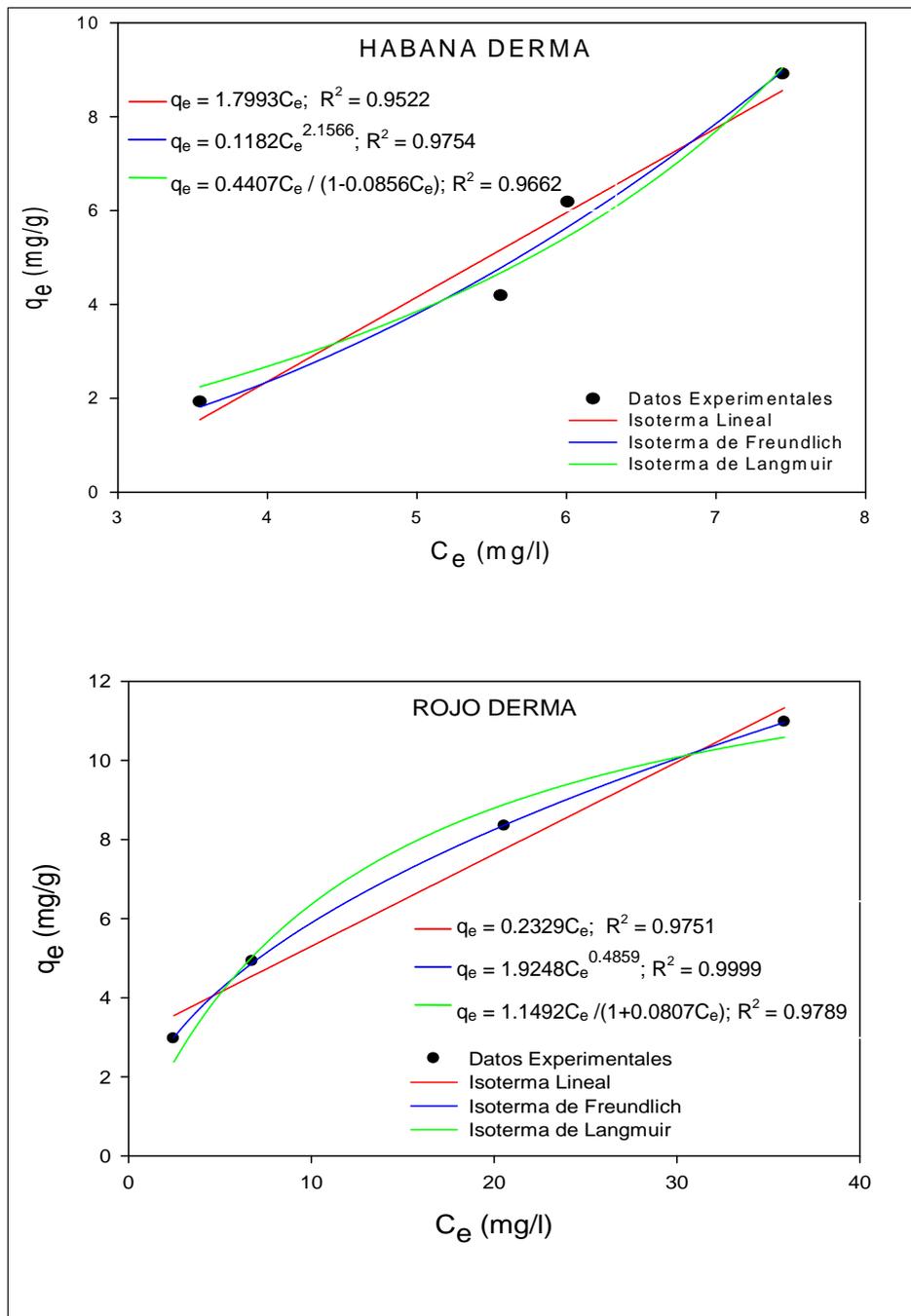


Figura 12. Ajuste de los diferentes modelos de isotermas para los tintes evaluados

#### 4.5.2. Cromo

Se analizaron los datos experimentales de las isotermas con los diferentes modelos de isotermas explicados con anterioridad. La Figura 13 muestra los diferentes ajustes realizados a los diferentes modelos. Los resultados experimentales tienen un mejor ajuste al modelo de Langmuir, lo que está en concordancia con diversos autores (Allothman et al., 2013; Bhattacharya et al., 2008) cuyos trabajos se basan en la adsorción de Cr (VI) empleando residuos agroforestales. Con los resultados del presente análisis, se puede asumir la formación de una cobertura de monocapa de

adsorbato en la superficie del adsorbente. El valor de la constante que corresponde al máximo adsorbido ( $q_{\max}$ ) es de 7.56 mg/g, superior a trabajos realizados con carbón activado (3,37 mg/g) (An et al.2001), hematita (4,94 mg/g) (Singh et al.1998).

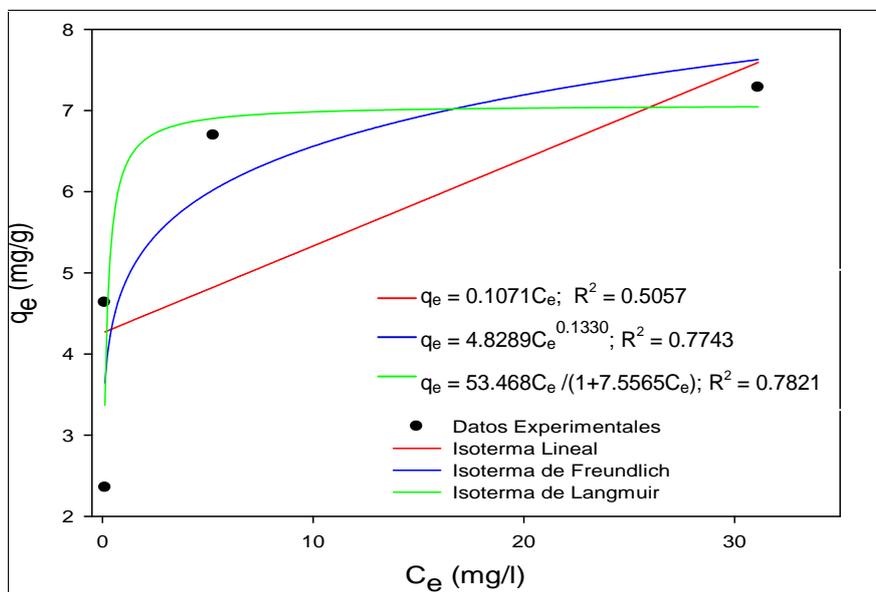


Figura 13. Ajuste de los diferentes modelos de isotermas a Cr (VI)

Además, un factor de separación constante adimensional,  $R_L$ , se puede utilizar para expresar las características esenciales de la isoterma de Langmuir (Hall et al., 1966), que viene dada por:

$$R_L = 1 / (1 + b_L C_i) \quad (\text{eq. 11})$$

La naturaleza de la adsorción se determina por el valor del factor de separación  $R_L$ . El valor de  $R_L$  indica el tipo de isoterma a ser desfavorable cuando  $R_L > 1$ , lineal cuando  $R_L = 1$ , favorable cuando  $0 < R_L < 1$  e irreversible cuando  $R_L = 0$  (Guyo et al., 2014; Iglesias et al., 2013). El valor calculado para la adsorción de Cr (VI), está cerca de 0 (0.0007) lo que es indicativo de una adsorción favorable y casi irreversible para el mismo en el residuo de pinya.

#### 4.6. Espectrofotometría de infrarrojos

Los espectros FTIR se muestran en la Figura 14, como se puede observar en el residuo de pinya después del pretratamiento se detecta un aumento en la banda de adsorción correspondiente a la vibración de los enlaces carbono-oxígeno ( $1050 \text{ cm}^{-1}$ ), lo cual es debido a la presencia de los alcoholes, producto del tratamiento con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Después de la adsorción, la presencia de anillos aromáticos en la superficie del adsorbente es evidente por el incremento en las bandas alrededor de

1500  $\text{cm}^{-1}$  y 2900  $\text{cm}^{-1}$ . También se detecta un incremento en las bandas aminas, alrededor de 2400  $\text{cm}^{-1}$ , hecho que puede confirmar la presencia de los contaminantes orgánicos en la superficie del residuo de pinya pretratada.

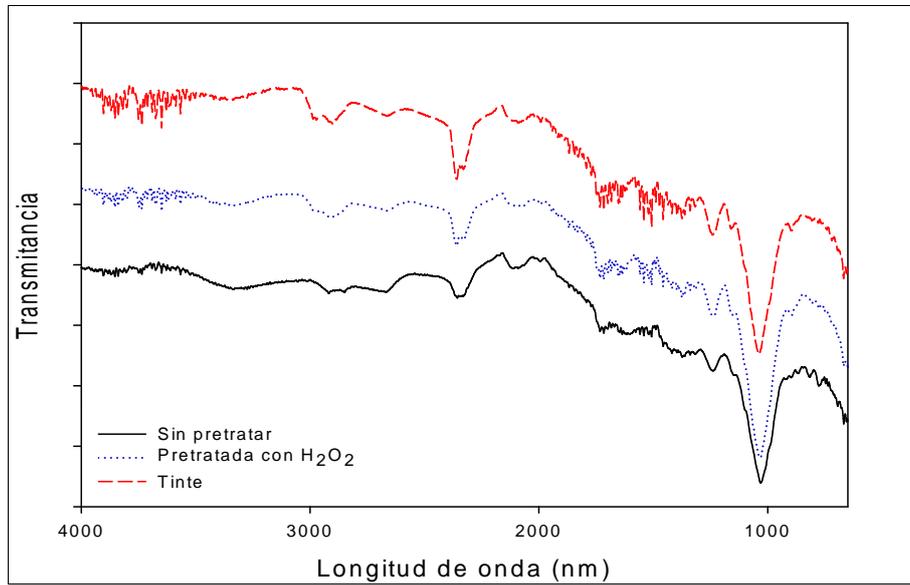


Figura 14. Espectro infrarrojo (FTIR) del biosorbente previo al tratamiento, pretratada y después de adsorber el contaminante

## 5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se llevó a cabo el estudio de un residuo de origen agroindustrial, para su uso como adsorbente en el proceso de eliminación de contaminantes orgánicos como son los tintes de origen industrial Habana derma y Rojo derma, y para un contaminante inorgánico como el Cr (VI). Primero se determinó la eficacia de este residuo como adsorbente en comparación con otros residuos como la cascara de castaña o un adsorbente como las zeolitas. Tras comprobar el potencial de este material se procedió a realizar la determinación del punto de carga cero del residuo, lo cual nos permite conocer los rangos de pH más adecuado para favorecer la adsorción de los contaminantes objeto de estudio. Dado el valor de punto de carga cero y el carácter aniónico de los tintes, se selecciono realizar los ensayos de adsorción a pH iguales o inferiores a 3.644.

El empleo del residuo de piña presentó una decoloración de los contaminantes elevada, siendo el porcentaje de eliminación superior al 90% para todas las concentraciones de los dos tintes estudiados. La eliminación de Cr (VI) también fue superior al 95%, sin embargo un pequeño porcentaje se redujo a Cr (III), por lo que la eliminación de Cr total fue entorno al 90%.

Las cinéticas de adsorción para los tres contaminantes testados se asimilan al modelo de pseudo-segundo orden. Adicionalmente, el modelo cinético de Weber & Morris, fue adecuado y permitió deducir que la adsorción superficial y difusión intraparticular son las fases limitantes en la adsorción de los contaminantes estudiados. Con respecto a la evaluación de la isoterma de adsorción, se deduce que los tintes siguen un modelo de Freundlich, mientras que la adsorción de Cr (VI) se ajusta mejor al modelo de isoterma de Langmuir.

Por último, el análisis de la superficie del adsorbente tras el proceso de adsorción mediante espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) mostró modificaciones en la frecuencia de absorción de las bandas asociadas a anillos aromáticos y aminas, lo que confirma la adsorción de los contaminantes en la superficie del residuo de piña.

Los resultados obtenidos, en el presente trabajo, han demostrado que el residuo de piña puede considerarse un posible adsorbente de contaminantes orgánicos e inorgánicos, lo cual tiene un doble beneficio económico y medioambiental, ya que reduce la contaminación que genera estos residuos y el coste de los procesos de adsorción en los cuales estos materiales pueden ser utilizados como material adsorbente.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- Ahalya, N., Ramachandra, T., Kanamadi, R., 2003. Biosorption of Heavy Metals. *Res.J.Chem.Environ* 7(4), 71-79.
- Aksu, Z., 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review, *Process Biochemistry*. 40, 997-1026.
- Attia, A., Khedr, S., Elkholy, S., 2010. Adsorption of chromium ion (VI) by acid activated carbon. *Braz J Chem Eng* 27, 183-193
- Al-Ghouti M., Khraisheh, M., Allen S. J. y Ahmad M., 2003. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth, *Journal of Environmental Management*. 69, 229-238.
- Alothman, Z., Naushad, M., Ali, R., 2013. Kinetic equilibrium isotherm and thermodynamic studies of Cr(VI) adsorption onto low-cost adsorbent developed from peanut shell activated with phosphoric acid. *Environ Sci Pollut Res*. 20, 3351-3365.
- An, H., Park, B., Kim, D., 2001. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Res*. 35, 3551-3556.
- Babel, S., Kurniawan, T., 2000. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere*, 54, 951-967.
- Bhattacharya, A., Naiya, T., Mandal, S., Das, S., 2008. Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr (VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents. *Chemical Engineering Journal*. 137, 529-541.
- Banerjee, S., Ramesh, P., Nidheesh, K., Bharathi. 2012. A novel agricultural waste adsorbent, watermelon shell for the removal of copper from aqueous solutions. *Iranica J. Energy Environ*. 3, 143-156
- Botalova, O., Schwarzbauer, J., Sandouk, N., 2011. Identification and chemical characterization of specific organic indicators in the effluents from chemical production sites. *Water Res*. 45 (12), 3653-3664
- Che-Galicia, G., 2011. Remoción de un Colorante de los Euentes de la Industria Textil Mediante Adsorción en una Zeolita Natural. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa. Tesis (maestría).
- Cobas, M., Sanromán, M.A., Pazos, M., 2014. Box-Behnken methodology for Cr (VI) and leather dyes removal by an eco-friendly biosorbent: *F. vesiculosus*. *Bioresour. Technol*. 160, 166-174
- Cooney, D., 1998. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Lewis Publishers, Washington, D.C., U.S.A.
- Crini, G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour. Technol*. 97, 1061-1085.
- Daneshvar, N., Khataee, A., Rasoulifard, M., Pourhassan M., 2007. Biodegradation of dye solution containing Malachite Green: optimization of effective parameter using Taguchi method, *Journal of Hazardous Materials*. 143, 214-219.
- Delée, W., Neill, O., Hawkes, C., Pinheiro, H., 1998. Anaerobic treatment of textile effluents: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 73, 323-335
- Driss, S., 2010. Aprovechamiento de hueso de aceituna. Biosorción de iones metálicos [Tesis doctoral]. Universidad de Granada. España. Editorial de la Universidad de Granada. ISBN 978-84-693-6025-5
- Eaton, A., Clesceri, L., Greenberg, A., 1995. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19<sup>th</sup> ed. American Public Health Association Washington, DC, 1325 p. ISBN 0875532233.
- Ehrampoush, M., 2010. Removal of Methylene Blue (MB) Dye from Textile Synthetic Wastewater Using TiO<sub>2</sub>/UV-C Photocatalytic Process. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*. 4, 4279-4285.
- El Nemr, A., Abdelwahab, O., El-Sikayily, A., Khaled, A., 2009. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. *J. Hazard. Mater*. 161(1), 102-110 .

- Febrianto, J., Kosasih, A., Sunarso, Y., Ju, Y., Indraswati, N., Ismadji, S., 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *J. Hazard.* 162(2-3), 616-645.
- Freundlich, H., 1906. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 57A, 385-470.
- Gong, R., Li, M., Yang, C., Sun Y., Chen, J., 2007. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull. *Journal of Hazardous Materials*, 121, 247-250.
- Grabarczyk M., Korolczuk M., Tyszczyk K., 2006. Extraction and determination of hexavalent chrome in soil samples *Anal. Bioanal. Chem.* 386, 357-362
- Gupta, V., Carrott, P., Ribeiro, M., Suhas, T., 2009. Low-Cost adsorbents: Growing approach to wastewater treatment a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 39, 783-842.
- Guyo, U., Mhonyera, J., Moyo, M., 2014. Pb(II) adsorption from aqueous solutions by raw and treated biomass of maize stover - A comparative study. *Process Saf. Environ. Prot.* 93, 192-200.
- Jiang, J., Cooper, C., Ouki, S., 2002. Comparison of modified montmorillonite adsorbents Part I: preparation, characterization and phenol adsorption. *Chemosphere.* 47, 711-716.
- Hall, K., Eagleton, L., Acrivos, A., Vermeulen, T., 1996. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5 (2), 212-223.
- Herrejón, M., Rodríguez, B., Martínez, V., 2008. Cinética e isothermas de adsorción de Pb (II) en suelo de Monterrey. *Ingenierías.* XI.
- Ho, Y., Porter, J., McKay, G., 2002. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air, and Soil Pollution.* 141 (1-4), 1-33.
- Hossain, M., Kumita, M., Michigami, Y., Mori, S., Kinetics of Cr(VI) adsorption on used black tea leaves, *J. Chem. Eng., Japan* 38 (6) (2005) 402-408.
- Hu, X., Wang, J., Liu, Y., Li, X., Zeng, G., Bao, Z., Zeng, X., Chen, A., Long F., 2011. Adsorption of chromium (VI) by ethylenediaminmodified cross-linked magnetic chitosan resin: isotherms, kinetics and thermodynamics. *J Hazard Mater* 185:306-314
- Karthikeyan T, Rajgopal S, Miranda , L., 2005. Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea brasilinesis sawdust activated carbon. *J Hazard Mater* 124(1-3):192-199
- Iglesias, O., Fernández de Dios, M.A., Pazos, M., Sanromán, M.A., 2013. Using iron-loaded sepiolite obtained by adsorption as a catalyst in the electro-Fenton oxidation of Reactive Black 5. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 5983-5993.
- Kasprzyk-Hordern B., Dinsdale R. M., Guwy A. J., (2009) The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters, *Water Res.* 43 (2), 363-380
- Khataee, A., Zarei, M., Moradkhannejhad, L., 2010. Application of response surface methodology for optimization of azo dye removal by oxalate catalyzed photoelectro-Fenton process using carbon nanotube/PTFE cathode. *Desalination.* 258, 112-119.
- Koby, M., 2004. Adsorption, kinetic and equilibrium studies of Cr (VI) by hazelnut shell activated carbon *Adsorp. Sci. Technol.* 22, 51-64.
- Langmuir, D. (1997): *Aqueous environmental geochemistry.* Prentice Hall. Londres, 600 p.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soci.* 40, 1361-1403.
- Liakou, S., Pavlou, S., Lyberatos, G., 1997. Ozonation of azo dyes. *Water Science and Technology.* 35, 279-286.

- Low, K., Lee, C., Ng, A., 1999. Column study on the sorption of Cr (VI) using quaternized rice hulls. *Bioresour. Technol.* 68, 205–208.
- Lozano Carreño, A.M., Rovira Peña, T., 2011. Evaluación a escala laboratorio de procesos de eliminación de hidrocarburos aromáticos Policíclicos (PAHs) en suelos y aguas subterráneas: Integración de procesos de adsorción. Universidad Politécnica de Cataluña- Dpto de Ingeniería Química.
- Manzoor, Q., Nadeem, R., Iqbal M., Saeed, R., Ansari, T., 2013. Organic acids pretreatment effect on *Rosa bourbonia* phyto-biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) from aqueous media. *Bioresource Technology.* 132, 446–452
- Maita, A., 2008. Evaluación de la adsorción de Cd (II) y Cu (II), mediante la utilización de la biomasa obtenida de la sábila (aloe vera) [Trabajo de grado]. Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.
- Malik, P., 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.
- Martin, M., 2008. Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados [Tesis doctoral]. Editorial de la Universidad de Granada, Granada, España. ISBN 978-84-691-4095-6
- Meijide, J., 2015. Valorización de residuos de castaña para su aplicación en barreras reactivas permeables. [Trabajo fin de master]. Universidad de Vigo, Pontevedra, España.
- Mielgo, I., 2002. Degradación de tintes industriales mediante manganeso peroxidasa en sistemas “*in vivo*” e “*in vitro*”. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela.
- Mohanty, K., Jha K., Meikap B., Biswas M., 2005. Removal of Cr(VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from terminalia arjuna nuts activated with zinc chloride. *Chem. Eng. Sci.* 60, 3049–3059.
- Nabil, M., Ahmad, M., Akmar, Z., 2015. Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal. *Inter. Biodeterioration & Biodegradation.* 102, 274-280.
- Nigam P., Armour G., Banat I.M., Singh D., Marchant R. 2000. Physical removal of textiles dyes and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresource Technol.* 72: 219-226.
- Noh, J., Schwarz, J., 2013. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *J. Colloid Interface Sci.* 130, 157–164
- Oliveira, F., Osugi, M., Paschoal, F., Profeti, D., Olivi, P., Zanoni, M., 2007. Electrochemical oxidation of an acid dye by active chlorine generate using Ti/Sn(1x)Ir Ox(2) electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry.* 37, 583-592.
- Özcan A. S., Erdem B, Özcan A., 2005. Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. *Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects.* 266, 73-81.
- Pakshirajan, K., Worku, A., Acheampong, M., Lubberding, H., Lens, P., 2013. Cr (III) and Cr (VI) removal from aqueous solutions by cheaply available fruit waste and algal biomass. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 170, 498–513.
- Panswed, J., Wongchaisuwan, S., 1986. Mechanism of dye wastewater color removal by magnesium carbonate-hydrated basic. *Water Science and Technology.* 18, 139-144.
- Quesada, K., Alvarado, P., Sibaja R., Vega J., 2005. Utilización de las fibras del rastrojo de piña (ananas comusus, variedad champaka) como material de refuerzo en resinas de poliéster. *Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen* 6(2).
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials.* 177, 70-80.
- Robinson, T., Chandran, B., Nigam, P., 2002 . Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. *Water Research.* 36, 2824–2830
- Rosales, E., Pazos, M., Sanromán, M., Tavares, T., 2012. Application of zeolite-*Arthrobacter viscosus* system for the removal of heavy metal and dye: Chromium and Azure B. *Desalination.* 284, 150-156.

- Rosales, E., Ferreira, L., Sanromán, M., Tavares, T., Pazos, M., 2015. Enhanced selective metal adsorption on optimised agroforestry waste mixtures. *Bioresource Technology*. 182, 41-49
- Rodrigues LA, Maschio LJ, da Silva RE, da Silva MLCP., 2010. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by hydrous zirconium oxide. *J Hazard Mater*. 173, 630–636
- Rozas, P., 2008. Estudio de adsorción para Cr (VI) utilizando Chacay (*ulxeuropaeus*) como carbón activo cubierto con quitosán [Tesis de grado]. Universidad de los Lagos, Santiago de Chile, Chile.
- Rubinos, D., 2007. Utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos. Tesis Doctoral. Departamento de Edafología y Química Agrícola. Universidad de Santiago de Compostela
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., 1993. *Environmental Organic Chemistry*. Wiley-Interscience, New York.
- Shen, C., Wen, Y., Kang, X., Liu, W., 2011. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-induced surface modification: A facile, effective and environmentally friendly pretreatment of chitosan for dyes removal. *Chem. Eng. J*. 166, 474-482.
- Singh, B., Rupainwar, D., Prasad, G., Jayaprakas, K., 1998. Studies on the Cd(II) removal from water by adsorption. *J Hazard Mater*. 60, 29–40
- Slack, R., Gronow, J., Hall, D., Voulvoulis, N., 2007. Household hazardous waste disposal to landfill: Using LandSim to model leachate migration. *Environ Pollut*. 146 (2), 501-509
- Stumm, W. y Morgan, J.J. (1996): *Aquatic chemistry*. 3ª edición. John Wiley & Sons. Nueva York, 1022 p.
- Villanueva, C., 2007. Biosorción de cobre (II) por biomasa pretratada de cáscara de citrus sinensis (naranja), citrus limonium (limón) y opuntia ficus (palmeta de nopal). [Tesis de grado]. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.
- Weber, W., Morris, J., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering Division from the American Society of Civil Engineers*. 89, 31-59.