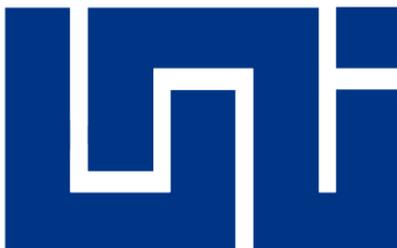


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**Estudio de la cinética y equilibrio de adsorción de cobre y cinc de
soluciones acuosas usando cascarilla de arroz como
bioadsorbente**

Trabajo Monográfico presentado por:

Br. José Johary Montoya Sevilla

Para optar por el título de:

Ingeniero Químico

Tutor:

MPhil. Martha Benavente Silva

Managua, Nicaragua, febrero del 2021

AGRADECIMIENTO

Agradezco a Dios primeramente, por darme fuerza y esperanza durante todo el tiempo de realización de este trabajo, y así poder culminar este proyecto.

A mi tutora MPhil. Martha Benavente, por tanto, esfuerzo, dedicación, conocimientos y orientación hacia mi persona, la recordaré por siempre.

A mis amigos que siempre estuvieron ahí para cualquier momento difícil, triste o alegre.

Al responsable de laboratorio de ambiental Arnoldo Hidalgo, por el apoyo dentro de las instalaciones, durante la realización del trabajo.

DEDICATORIA

A Diosito por darme la sabiduría para poder llegar hasta este punto en mi vida.

A mi mami Marlen Sevilla, por darme siempre y en todo momento de su apoyo, aliento, seguridad, libertad, confianza y amor, con los cuales he llegado a dar cada paso en esta etapa de la vida. Simplemente gracias.

A mi papá, por enseñarme lo valioso e importante de aprender y valorar muchas cosas. Por instruirme a ser una buena persona, siendo él mi ejemplo a seguir en esa área.

A Eddy Rodríguez y Jackeline Figueroa, mis fieles acompañantes durante muchos años atrás y durante la realización de este trabajo, gracias por el apoyo y tiempo invertido en mí, siempre los voy a recordar.

OPINIÓN DEL CATEDRÁTICO GUÍA

El trabajo de Diploma titulado "**Estudio de la cinética y equilibrio de adsorción de cobre y zinc de soluciones acuosas usando cascarilla de arroz como bioadsorbente**" realizado por el Bachiller José Johary Montoya Sevilla, aborda el uso de biomateriales eficaces para la remoción de metales pesados, siendo una importante contribución en el campo de la Ingeniería Química.

Este trabajo demuestra que los desechos de las empresas agrícolas pueden ser aprovechados y aplicados en diferentes áreas tales como en los sistemas de tratamiento de agua; sentando las bases para el uso de material biológico de bajo costo, accesible, fácil de preparar y que no use reactivos químicos para su obtención.

En el desarrollo de este estudio, el Bachiller José Johary Montoya Sevilla utilizó múltiples conceptos y destrezas aprendidos durante su formación como ingeniero químico, mostrando buena organización, responsabilidad, independencia, una gran capacidad de trabajo y destreza en la resolución de problemas de carácter científico y práctico, logrando con ello obtener excelentes resultados y demostrando que la cascarilla de arroz es un bioadsorbente eficaz para la remoción de iones metálicos.

Como catedrático guía considero que este trabajo cumple con la calidad científica requerida, por lo que solicito a los honorables miembros del tribunal examinador evaluar el gran esfuerzo desarrollado y otorgar al Bachiller José Johary Montoya Sevilla el título de Ingeniero Químico.

MPhil. Lic. Martha Benavente Silva

Tutora del estudio,
Profesora Titular, UNI- FIQ

RESUMEN

El objetivo principal de este trabajo fue estudiar la cinética y equilibrio de adsorción de iones Cu (II) y Zn (II) de soluciones de un solo ion y soluciones binarias utilizando cascarilla de arroz como bioadsorbente.

Para evaluar el mecanismo controlante de la cinética de adsorción de cobre y cinc en la cascarilla de arroz, los datos experimentales fueron ajustados a los modelos cinéticos linealizados de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. Las condiciones trabajo fueron: pH 6, concentración de los iones de 50 y 20 mg/g y masa de adsorbente de 2 y 5 g. Los resultados demostraron que el modelo de pseudo-segundo orden fue el que mejor ajusto los datos para ambos iones metálicos, indicando que el mecanismo controlante de la cinética de adsorción de cobre y cinc es la reacción de adsorción en la superficie del adsorbente y no la transferencia de masa.

Para determinar el equilibrio de adsorción de cobre y cinc en la cascarilla de arroz se trabajó bajo las siguientes condiciones: pH 6, concentración de los iones de 5.0 a 500 mg/g y masa de adsorbente de 0.25 g. Los datos fueron ajustados a los modelos de las isotermas de Freundlich, Langmuir, Sips y Redlich-Peterson. Los resultados mostraron que los datos experimentales de Cu fueron mejor descritos por el modelo de Sips, y los datos experimentales de Zn fueron mejor descritos por el modelo de Freundlich, confirmando una adsorción heterogénea sobre la cascarilla de arroz para ambos iones. Así también, se determinó que la afinidad por los sitios activos de adsorción en el adsorbente y la capacidad máxima de adsorción de los iones metálicos en cascarilla de arroz sigue la secuencia Cu > Zn.

El proceso de adsorción de ambos iones a partir de soluciones binarias, indicó que independiente de la relación de concentración y masa de bioadsorbente, los iones de Cu (II) son preferiblemente adsorbidos sobre los iones de Zn (II), debido a la mayor afinidad de los iones de Cu (II) por los grupos carboxilos presentes en la cascarilla de arroz.

La remoción de los iones Cu (II) y Zn (II) de soluciones acuosas resultó ser efectiva, utilizando cascarilla de arroz como bioadsorbente. Por lo tanto, se puede considerar este material como una alternativa para su uso en sistemas de tratamiento de metales pesados, considerando todas las variables durante el proceso de adsorción.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
AGRADECIMIENTO	i
DEDICATORIA.....	ii
OPINIÓN DEL CATEDRÁTICO GUÍA.....	iii
RESUMEN	iv
LISTA DE TABLAS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
NOMENCLATURA	xi
I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo General.....	3
2.2 Objetivos Específicos	3
III. MARCO TEÓRICO	4
3.1 Metales Pesados	4
3.2 Cinc	5
3.2.1 Generalidades.....	5
3.2.2 Usos del cinc.....	6
3.2.3 Efectos del cinc sobre el medioambiente.....	6
3.2.4 Efectos del cinc sobre la salud.....	6
3.3 Cobre.....	7
3.3.1 Generalidades.....	7
3.3.2 Usos del cobre	8
3.3.3 Efectos del cobre sobre el medio ambiente	9
3.3.4 Efectos del cobre sobre la salud	9
3.4 Cascarilla de Arroz	10
3.4.1 Características de la cascarilla de arroz	10
3.4.2 Cascarilla de arroz como material adsorbente de metales pesados.....	11
3.5 Adsorción.....	12
3.5.1 Biosorción	12
3.5.2 Cinética de adsorción.....	12

3.5.2.1 Modelo de Pseudo-primer orden.....	13
3.5.2.2 Modelo de pseudo-segundo orden.....	13
3.5.3 Equilibrio de adsorción.....	14
3.5.3.1 Isotermas de Adsorción	14
3.5.3.2 Modelo de Freundlich.....	15
3.5.3.3 Modelo de Langmuir	15
IV. METODOLOGÍA	17
4.1 Materiales.....	17
4.1.1 Cascarilla de arroz	17
4.1.2 Soluciones de cobre y cinc	17
4.1.3 Materiales y equipos de laboratorio	17
4.2 Reactivos.....	17
4.2.1 Reactivos para el ajuste del pH de las soluciones de cobre y cinc	17
4.3 Operación de Variables	18
4.4 Método.....	19
4.4.1 Determinación de las curvas de velocidad de adsorción	19
4.4.2 Determinación de las isotermas de adsorción de cobre y cinc	19
4.4.3 Adsorción de cobre y cinc de mezclas binarias	20
4.5 Diseño de Experimentos.....	20
4.5.1 Hipótesis	20
4.5.2 Tipo de investigación	20
4.5.3 Determinación de las curvas de velocidad de adsorción	21
4.5.4 Determinación de las isotermas de adsorción	22
4.5.5 Adsorción de cobre y cinc de mezclas binarias	24
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
5.1 Cinética de Adsorción de Cobre y Cinc.....	26
5.2 Determinación de las Isotermas de Adsorción de Cobre y Cinc.....	33
5.2.1 Modelo de Isoterma de Sips	36
5.2.2 Modelo de isoterma de Redlich-Peterson.....	38
5.3 Adsorción de Cobre y Cinc de Mezclas Binarias	39
VI. CONCLUSIONES	43
VII. RECOMENDACIONES.....	44

VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45
ANEXOS	49
A.2 Determinación de pH (Código 10301).....	50
ANEXO B.1. Cinética de Adsorción de Cobre y Cinc de soluciones conteniendo un solo ion.....	53
ANEXO B.2. Determinación de las Isotermas de Adsorción de Cobre y Cinc	61
ANEXO B.3. Adsorción de Cobre y Cinc de Mezclas Binarias.....	63

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 3.1 Propiedades químicas del cinc.....	5
Tabla 3.2 Propiedades químicas del cobre	8
Tabla 3.3 Composición de la cascarilla de arroz.....	10
Tabla 4.1 Tabla de operación de las variables.....	18
Tabla 4.2 Parámetros utilizados en los experimentos de cinética de adsorción para cada ion metálico.....	21
Tabla 4.3 Diseño de experimentos de la cinética de adsorción de cobre y cinc en cascarilla de arroz.	21
Tabla 4.4 Parámetros de trabajo en los experimentos de equilibrio de adsorción en cascarilla de arroz.	22
Tabla 4.5 Diseño de experimentos de la isoterma de adsorción de cobre y cinc en cascarilla de arroz.	23
Tabla 4.6 Parámetros de trabajo en los experimentos de equilibrio de adsorción en cascarilla de arroz.	24
Tabla 4.7 Diseño de experimentos de la adsorción de cobre y cinc de soluciones binarias en cascarilla de arroz.....	25
Tabla 5.1 Datos de R^2 para los modelos aplicados y parámetros de q_e y k_2 del modelo de pseudo-segundo orden para la adsorción de cobre y cinc, en cascarilla de arroz a pH inicial de 6.....	33
Tabla 5.2 Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de cobre y cinc en cascarilla de arroz.	36
Tabla 5.3 Parámetros de la isoterma de Sips para la adsorción de cobre y cinc en cascarilla de arroz.	37
Tabla 5.4 Parámetros de la isoterma de Redlich-Peterson para la adsorción de cobre y cinc en cascarilla de arroz.	39

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3.1 Composición de la biomasa lignocelulósica presente en la cascarilla de arroz.....	11
Figura 5.1 Datos experimentales de la cinética de adsorción de cobre en 2 g y 5 g de cascarilla de arroz a diferentes concentraciones iniciales del ion metálico.....	27
Figura 5.2 Datos experimentales de la cinética de adsorción de cinc en 2 g y en 5 g a diferentes concentraciones iniciales del ion metálico, a pH 6.....	28
Figura 5.3 Ajuste del modelo de pseudo-primer orden a los datos experimentales de la cinética de adsorción de cobre, usando 2 g (gráficos a y b) y 5 g (gráficos c y d) de cascarilla de arroz, a diferentes concentraciones iniciales.	29
Figura 5.4 Ajuste del modelo linealizado de pseudo-primer orden a los datos experimentales de la cinética de adsorción de cinc al, usando 2 g (gráficos a y b) y 5 g (gráficos c y d) de cascarilla de arroz, a diferentes concentraciones iniciales del ion metálico.....	30
Figura 5.5 Ajuste del modelo de pseudo-segundo orden a los datos experimentales de la cinética de adsorción de cobre, usando 2 g (gráficos a y b) y 5 g (gráficos c y d) de cascarilla de arroz, a diferentes concentraciones iniciales del ion metálico.....	31
Figura 5.6 Ajuste del modelo de pseudo-segundo orden a los datos experimentales de la cinética de adsorción de cinc utilizando 2 g (gráficos a y b) y 5 g (gráficos c y d) de cascarilla de arroz, a diferentes concentraciones del ion metálico.	32
Figura 5.7 Isotermas de adsorción de cobre (a) y cinc (b) en cascarilla de arroz a diferentes concentraciones iniciales y a pH 6.....	34
Figura 5.8 Ajuste de los modelos de Freundlich (gráficos a y b) y de Langmuir (gráficos c y d) a los datos experimentales de las isotermas de adsorción de Cu(II) y Zn(II) en cascarilla de arroz.	35

Figura 5.9 Ajuste del modelo de la isoterma de Sips (“□” modelo de Sips) a los datos experimentales (“○” modelo experimental) de la adsorción de iones Cu e iones Zn en cascarilla de arroz.....	37
Figura 5.10 Ajuste del modelo de Redlich-Peterson (“□” modelo de Redlich-Peterson) a los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cu (II) y Zn (II) en cascarilla de arroz (“○” modelo experimental).....	38
Figura 5.11 Adsorción binaria en cascarilla de arroz con mezclas de Cu y Zn en relación 1:1 (a y b) y relaciones 1:2 y 2:1 (c y d). (Cu:Zn).....	40
Figura 5.12 Porcentajes de remoción de Cu y Zn en cascarilla de arroz en mezclas binarias (Cu:Zn) en relación 1:1 (a y b) y relaciones 1:2 y 2:1 (c y d).	42

NOMENCLATURA

α_F	Constante de la isoterma de Freundlich	$[\text{mg}^{1-b_F} \cdot \text{L}^{b_F}/\text{g}]$
b	Constante de adsorción en el equilibrio de Langmuir	$[\text{L}/\text{mg}]$
h	Velocidad inicial de adsorción	$[\text{mg}/\text{g} \cdot \text{min}]$
k_1	Constante de velocidad de Pseudo-Primer-Orden de adsorción	$[1/\text{min}]$
k_2	Constante de velocidad de Pseudo-Segundo Orden de adsorción	$[\text{g}/\text{mg} \cdot \text{min}]$
m	Masa	$[\text{g}]$
b_F	Constante empírica de Freundlich	—
q_e	Capacidad de adsorción en el equilibrio	$[\text{mg}/\text{g}]$
$q_{e,\text{max}}$	Capacidad máxima de adsorción	$[\text{mg}/\text{g}]$
q_t	Capacidad de adsorción a un tiempo t	$[\text{mg}/\text{g}]$
t	Tiempo	$[\text{min}]$
C_o	Concentración inicial de la especie metálica en solución acuosa	$[\text{mg}/\text{L}]$
C_e	Concentración de la especie metálica en el equilibrio	$[\text{mg}/\text{L}]$
R^2	Coeficiente de determinación	—
V	Volumen	$[\text{L}]$

I. INTRODUCCIÓN

Científicamente, se ha demostrado que además de otros problemas ambientales, la exposición a metales pesados es la causa de la degradación y muerte de la vegetación, ríos, animales e, incluso, de daños directos en el hombre (Linea Verde, 2018), ya que estos metales no son biodegradables y se acumulan en los organismos de los seres vivos que lo consumen.

Nicaragua posee una gran variedad de recursos hídricos (aguas superficiales y subterráneas), muchos de los cuales están siendo contaminados de diferentes maneras, ya sea por la deposición directa de efluentes industriales, efluentes domésticos, desechos agrícolas y desechos mineros (el cual es el mayor proveedor de metales pesados a las aguas) o por contaminación natural. Esta última se presenta principalmente en el occidente del país (Matus y Panlagua, 2010).

La determinación y remoción de metales pesados de cuerpos de agua, con fines de potabilización y/o mejoramiento de los mismos, ha sido desde el siglo pasado uno de los temas más relevantes que el hombre ha investigado. Las concentraciones altas de metales pesados presentes en los recursos hídricos pueden conferir al agua propiedades organolépticas no deseables, provocando efectos adversos en la salud humana.

Como alternativas para la remoción de estos contaminantes, existen varios métodos que han demostrado ser satisfactorios en el tratamiento, efectivos y de bajo costo. Además, estos métodos usan materia prima amigable con el ambiente y de fácil obtención, tal como las cascarillas de arroz las cuales son desechos de origen industrial de los procesos de producción agrícola (Álvarez y Blanco, 2020).

La notable capacidad adsorbente de la cascarilla de arroz es atribuida a la naturaleza de sus componentes, celulosa, hemicelulosa, lignina y algunas proteínas, permitiendo la remoción de metales en solución con porcentajes mayores del 80% (Álvarez y Blanco, 2020; Herrera, Hormaza y Suarez, 2011).

En la Universidad Nacional de Ingeniería se han realizado estudios relacionados al equilibrio y cinética de adsorción de Cu y Zn, utilizando quitosano como material bioadsorbente. Los resultados obtenidos demuestran que el pH influye fuertemente en la capacidad de adsorción de los iones metálicos, observándose que la mayor adsorción ocurre a pH de 6 (Álvarez-Barrantes, 2007). Así también, encontró que la capacidad de adsorción del quitosano en efluentes de plantas mineras es del 90 al 100%.

En 2010, Matus y Paniagua determinaron la cinética de adsorción de mezclas binarias de cobre, cinc y mercurio en quitosano en sistemas batch. Los resultados obtenidos mostraron que el grado de afinidad del quitosano con los iones metálicos sigue la siguiente secuencia: $Hg > Cu > Zn$.

Por su parte, Álvarez y Blanco (2020) demostraron que la cascarilla de arroz es un buen adsorbente para el ion aluminio en solución acuosa. Los resultados mostraron que la adsorción del aluminio depende del pH y de la especiación del ion en la solución, obteniendo el mayor porcentaje de remoción a pH mayor a 5.

Estos estudios han evaluado el quitosano y la cascarilla de arroz como bioadsorbentes para la remoción de metales pesados como cobre, cinc, mercurio y aluminio. Sin embargo, la mayor parte de estos trabajos se han basado en estudiar la remoción de metales pesados en soluciones que contienen un solo ion metálico, sin evaluar la influencia que tienen la presencia simultánea de dos iones metálicos en el proceso de adsorción.

Con la realización de este trabajo se pretende estudiar las interacciones que suceden en las soluciones con la presencia de dos iones metálicos (cobre y cinc) y de un solo ion en la cinética y equilibrio de adsorción usando cascarilla de arroz como bioadsorbente. La recopilación de datos experimentales ayudará a ampliar el conocimiento científico acerca de la adsorción multicomponente usando subproductos como bioadsorbentes para la remoción de metales presentes en el agua y obtener provecho de estos biomateriales.

II. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Determinar la cinética y equilibrio de adsorción de iones cobre (II) y cinc (II) de soluciones de un solo ion y soluciones binarias usando cascarilla de arroz como bioadsorbente.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar las curvas de velocidad de adsorción de iones cobre (II) y cinc (II) utilizando cascarilla de arroz como bioadsorbente a diferentes concentraciones del ion metálico y masas de bioadsorbente, aplicando los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden.
- Determinar la capacidad máxima de adsorción de soluciones de un solo ion de cobre (II) y cinc (II) de soluciones acuosas en cascarilla de arroz, a diferentes concentraciones del ion metálico, por medio de isothermas de adsorción de Freundlich y Langmuir.
- Aplicar la cascarilla de arroz para la adsorción de mezclas binarias de iones cobre (II) y cinc (II) a diferentes masas de bioadsorbente y concentración de los iones en la solución.

III. MARCO TEÓRICO

3.1 Metales Pesados

Según Facsa (2017), los metales pesados son un grupo de elementos químicos que presentan una densidad alta. Son en general tóxicos para los seres humanos y entre los más susceptibles de presentarse en el agua se destacan el mercurio, el níquel, el cobre, el plomo y el cromo.

Los metales pesados son, en general, tóxicos para los seres humanos, y además su característica de ser bioacumulativos (no pueden ser eliminados por el cuerpo) provoca que las concentraciones permitidas en el agua de consumo humano por la legislación vigente (RD 140/03) sean muy pequeñas (Facsa, 2017).

Metales como el mercurio, níquel, cobre, plomo, cromo y zinc son los más susceptibles a estar presentes en el agua de consumo humano. En esencia esta presencia de estos elementos puede ser debida a causas de origen natural o antropogénico (Vigo, 2017).

En Nicaragua, los metales pesados son diariamente derramados sobre los recursos hídricos disponibles provenientes de las industrias, plantas de tratamiento y la población en general. El país cuenta con muchas fuentes de agua, como el lago Cocibolca, el Rio Coco o Segovia, el lago Xolotlán, Rio San Juan, entre muchos más, de donde se extrae el vital líquido para los diferentes usos y necesidades humanas.

A pesar de que estas fuentes de agua son muy necesarias, la población en general sigue deteriorándolas al verter efluentes contaminados con metales pesados, pesticidas, agroquímicos, etc. Por ejemplo, anteriormente, el lago Xolotlán era utilizado como vertedero para las aguas residuales domésticas, industriales, pesqueras, las cuales contenían dichos elementos tóxicos y que hoy en día, persisten en este cuerpo de agua.

Así también, en las plantas de tratamiento de agua potable, como las que están ubicadas en Santo Tomás, Juigalpa, Camoapa y Boaco agregan sales de aluminio durante la etapa de coagulación-floculación, lo cual puede provocar que el agua potable distribuida a la población contenga ciertos niveles de este ion metálico (Moncada y Munguía, 2008). Además, en algunos casos, los residuos del proceso se eliminan directamente a fuentes hídricas cercanas sin ningún tipo de tratamiento, lo cual puede afectar la salud de los seres vivos.

3.2 Cinc

3.2.1 Generalidades

El cinc es uno de los elementos más comunes en la corteza terrestre. Este elemento se encuentra en el aire, el suelo y el agua, y está presente en todos los alimentos. En su forma pura elemental (o metálica), el cinc es un metal brillante de color blanco-azulado (ATSDR, 2016).

El cinc también puede combinarse con otros elementos; por ejemplo, cloro, oxígeno y azufre para formar compuestos de cinc. Los compuestos de cinc (que pueden encontrarse en sitios de desechos peligrosos) son el cloruro de cinc, óxido de cinc, sulfato de cinc y sulfuro de cinc. En la Tabla 3.1 se describen algunas de sus propiedades.

Tabla 3.1 Propiedades químicas del cinc.

Propiedades	Descripción
Número atómico	30
Valencia	2
Estado de oxidación	+2
Electronegatividad	1.6
Radio covalente (Å)	1.31
Radio iónico (Å)	0.74
Radio atómico (Å)	1.38
Configuración electrónica	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²
Primer potencial de ionización (eV)	9.42
Masa atómica (g/mol)	65.37
Densidad (g/mL)	7.14
Punto de ebullición (°C)	906
Punto de fusión (°C)	419.5

Fuente: *Elementos.org*, 2020

3.2.2 Usos del cinc

La mayor parte del mineral de cinc que se encuentra naturalmente en el ambiente está en la forma de sulfuro de cinc. Los compuestos de cinc son extensamente usados en la industria. El sulfuro de cinc y el óxido de cinc se usan para fabricar pintura blanca, cerámicas y otros productos. El óxido de cinc se usa también en la manufactura de caucho (ATSDR, 2016).

Los compuestos de cinc como el acetato de cinc, cloruro de cinc y sulfato de cinc se usan para preservar madera y en la manufactura de colorantes para telas. Los compuestos de cinc son usados por la industria farmacéutica como ingredientes en algunos productos comunes tales como, suplementos vitamínicos, bloqueadores de sol, ungüentos para salpullidos causados por pañales, desodorantes, preparaciones para curar pie de atleta (ATSDR, 2016).

3.2.3 Efectos del cinc sobre el medioambiente

El cinc entra al aire, el agua y el suelo como resultado tanto de procesos naturales como actividades humanas. La mayor parte del cinc que entra al ambiente es el resultado de la minería, la refinación de minerales de cinc, plomo y cadmio, la producción de acero, la incineración de carbón y de desperdicios. Estas actividades pueden aumentar los niveles de cinc en la atmósfera (NTIS, 2016).

Industrias químicas que elaboran y manufacturan productos que contienen cinc, desagües domésticos y otras fuentes pueden descargar cinc a corrientes de agua directamente. El nivel de cinc en el suelo puede aumentar debido a estos factores, como también los abonos y lodos. En el aire el cinc se manifiesta como partículas finas de polvo que contiene cinc. Todo este polvo se deposita eventualmente sobre la tierra y fuentes de agua.

El cinc disuelto depositado en las fuentes de agua puede aumentar la acidez de la misma, los peces con tal razón, consumen este cinc de los alimentos que comen dentro del agua. Así estos se pueden intoxicar y afectar a los seres humanos al ser fuente de alimento, el cinc en cantidades apropiadas es nutritivo y esencial para todos los animales.

3.2.4 Efectos del cinc sobre la salud

Para proteger al público de los efectos perjudiciales de sustancias químicas tóxicas, y para encontrar maneras para tratar a personas que han sido afectadas, los científicos usan una variedad de pruebas. Las pruebas en animales son las más

utilizadas ya que con estas pueden usarse para identificar cáncer o defectos de nacimiento.

Inhalar cantidades grandes de cinc, como el vapor en una soldadura, puede producir una enfermedad de corta duración llamada fiebre de vapores de metal que es generalmente reversible una vez pasa la exposición a esta. Sin embargo, no se conoce efectos a largo plazo por el respirar vapores de cinc.

Según el ATSDR (2016), la ingestión de demasiado cinc a través de los alimentos, el agua o suplementos dietéticos también puede afectar la salud. Los niveles de cinc que producen efectos adversos son mucho más altos que la ingesta diaria de cinc que se recomienda (RDA) de 11 mg/día para hombres y 8 mg/día para mujeres. La ingestión de dosis muy altas de cinc (10 a 15 veces más altas que la RDA), aun durante un período breve, puede producir calambres estomacales, náusea y vómitos.

El consumo de muy poco cinc es un problema a la salud tan importante como el consumo de demasiado cinc. Sin el cinc necesario en la dieta, la gente puede experimentar pérdida del apetito, disminución del sentido del gusto y del olfato y de la función del sistema inmunitario, cicatrización lenta de las heridas y llagas en la piel (ATSDR, 2016).

3.3 Cobre

3.3.1 Generalidades

El estado del cobre en su forma natural es sólido (diamagnético). El cobre es un elemento químico de aspecto metálico, rojizo y pertenece al grupo de los metales de transición. Este es un excelente conductor de calor y electricidad (Lenntech BV, 2001).

El cobre generalmente se encuentra en la corteza terrestre como óxidos, sulfuros y rara vez en su estado metálico. Como consecuencia del contacto del agua con la corteza terrestre podemos encontrar sales de cobre disueltas en aguas superficiales y en los mantos subterráneos por la actividad industrial, usualmente en concentraciones menores a 20 µg/L (Carbotecnia, 2020). En la Tabla 3.2 se describen algunas de sus propiedades.

Tabla 3.2 Propiedades químicas del cobre

Propiedades	Descripción
Número atómico	29
Valencia	1,2
Estado de oxidación	+2
Electronegatividad	1.9
Radio covalente (Å)	1.38
Radio iónico (Å)	0.69
Radio atómico (Å)	1.28
Configuración electrónica	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹
Primer potencial de ionización (eV)	7.77
Masa atómica (g/mol)	63.54
Densidad (g/mL)	8.96
Punto de ebullición (°C)	2,595
Punto de fusión (°C)	1,083

Fuente: (Lenntech, 2020).

3.3.2 Usos del cobre

La industria de la construcción es uno de los principales consumidores de cobre, utilizado para el cableado de edificaciones, tuberías de agua y de gas, sistemas térmicos, techumbres, terminaciones, o como componente estructural. El cobre es clave para la generación y distribución eléctrica ya que es un excelente conductor de esa energía (Codelco-Innovación, 2020).

Algunas propiedades del cobre, como el hecho de que sea un buen conductor térmico, fuerte, resistente a la corrosión y no magnético, determina su utilización en aleaciones destinadas a la construcción de maquinaria especializada y piezas destinadas a procesos industriales. El cobre también es utilizado en compuestos

destinados a la agricultura; por ejemplo. Para compensar la deficiencia de este elemento vital en los suelos o en los cultivos (Codelco-Innovación, 2020).

3.3.3 Efectos del cobre sobre el medio ambiente

La producción mundial de cobre está todavía creciendo. Esto básicamente significa que más y más cobre termina en el medioambiente. Los ríos están depositando barro en sus orillas que están contaminados con cobre, debido al vertido de aguas residuales contaminadas con cobre.

El cobre puede ser liberado en el medioambiente tanto por actividades humanas como por procesos naturales. Ejemplo de fuentes naturales son las tormentas de polvo, descomposición de la vegetación e incendios forestales. Otros ejemplos son la minería, la producción de metal, la producción de madera y la producción de fertilizantes fosfatados (Lenntech, 2020).

El cobre no se rompe en el ambiente y por eso se puede acumular en plantas y animales cuando este se encuentra en el suelo. En suelos ricos de cobre solo un pequeño número de plantas puede vivir, por esa razón no hay establecidas fábricas de cobre, ya que sería una amenaza para la producción en las granjas.

El cobre puede interrumpir la actividad agrícola o natural en el suelo, su influencia negativa en la actividad de microorganismos y lombrices de tierra, lo cual hace que la descomposición de la materia orgánica disminuya.

3.3.4 Efectos del cobre sobre la salud

El cobre no se considera un veneno acumulativo sistémico. Dosis orales de hasta 100 mg causan síntomas de gastroenteritis y náuseas. Solo las personas con enfermedad de Wilson tienen el riesgo de los efectos tóxicos de este elemento debido a un desorden en su metabolismo que no les permite sintetizarlo (Carbotecnia, 2020).

El cobre se considera un elemento esencial en la nutrición humana, debido a que interviene en muchas reacciones enzimáticas. Los científicos recomiendan un consumo de 2 mg/día, esta dosis se puede obtener en alimentos como crustáceos, leguminosas, nueces y cacao.

3.4 Cascarilla de Arroz

3.4.1 Características de la cascarilla de arroz

La cascarilla de arroz es un tejido vegetal lignocelulósico constituido por un 85 % de material orgánico, representado por celulosa, lignina, D-xilosa y pequeñas cantidades de D- galactosa (Krishnarao, Subrahmanyam y Kumar, 2001). En la Tabla 3.3 se describen su composición.

Cuando la cascarilla de arroz es sometida a altas temperaturas produce ceniza entre el 13 y 29% del peso inicial, constituida principalmente por sílice entre un 87 y 97% debido a que no se disocia al quemarse, y pequeñas cantidades de sales inorgánicas (Arcos, Macías, y Rodríguez, 2007; Valverde, Sarria y Monteagudo, 2007). En la Figura 3.1 se muestra la composición de la biomasa lignocelulósica presente en la cascarilla de arroz.

Tabla 3.3 Composición de la cascarilla de arroz.

Análisis composicional	% Abundancia	% Promedio reportado
Celulosa	60.12	41.20
Hemicelulosa	11.19	21.00
Lignina	6.66	22.40
Cenizas	15.90	17.40

Fuente: (Doria, Hormaza y Suarez, 2011).

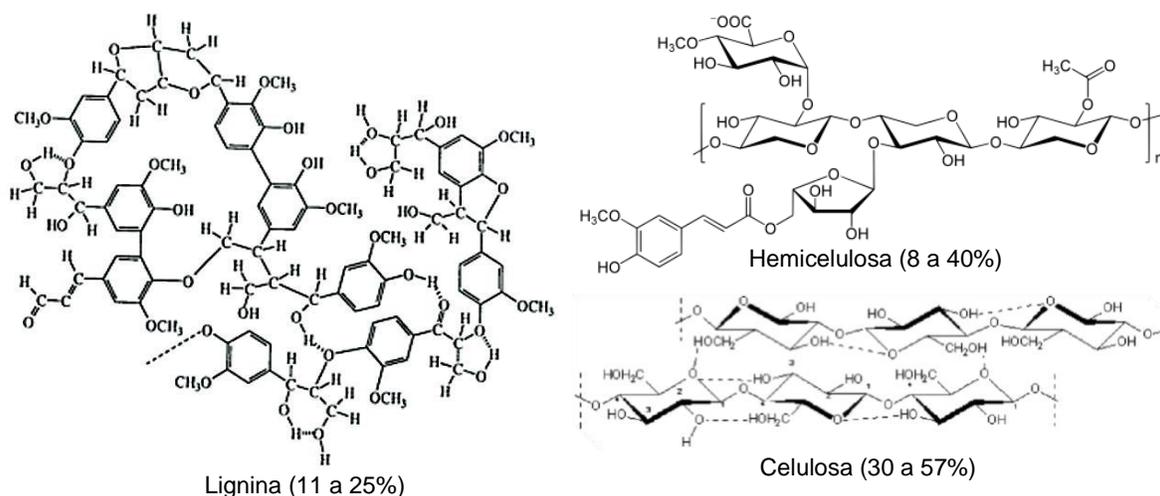


Figura 3.1 Composición de la biomasa lignocelulósica presente en la cascarilla de arroz (Fuente: Chavez y Domine, 2013; Manzanares y Martin, 1994; Parada, 2020)

3.4.2 Cascarilla de arroz como material adsorbente de metales pesados

Debido a las características fisicoquímicas que presenta, la cascarilla de arroz se ha postulado como un material viable y económico para la remoción de diferentes contaminantes como tintes y principalmente metales pesados (Llanos *et al.*, 2016).

El hecho de que sea un residuo agroindustrial de fácil manejo y acceso lo hace llamativo, puesto que usándolo en procesos de descontaminación se están solucionando dos problemas ambientales de forma directa, ya que se da uso y manejo a la cascarilla y se remueven contaminantes de gran impacto ambiental de los cuerpos de agua. Esto se evidencia en los múltiples estudios que se han desarrollado en este campo y con este material (Páez, Ríos, Jaramilo y Rodríguez, 2016).

En los procesos de adsorción usando residuos agroindustriales como materiales adsorbentes se debe tener en cuenta el control de las variables como pH, concentración inicial y tiempo de contacto, entre otras, puesto que estas varían según el metal y de ellas depende en gran medida el éxito del tratamiento.

En el estudio de la cinética y el equilibrio de adsorción de Al (III) en cascarilla de arroz, se encontró que la adsorción del aluminio depende del pH y de la especiación del ion en la solución, obteniendo el mayor porcentaje de remoción a pH mayor que 5. En el rango de pH de 5 a 7, no hubo diferencia significativa entre los porcentajes de remoción del aluminio en el bioadsorbente (Álvarez y Blanco, 2020).

3.5 Adsorción

Es el fenómeno por el cual los átomos o moléculas de una sustancia que se encuentran en determinada fase, son retenidos en la superficie de otra sustancia, que se encuentra en otra fase diferente. En otras palabras, se describe como un enriquecimiento de especies químicas a partir de una fase fluida en la superficie de un sólido (Álvarez y Blanco, 2020).

3.5.1 Biosorción

La biosorción es un término que describe la eliminación de metales pesados por la unión pasiva a biomasa no viva a partir de soluciones acuosas; el mecanismo de remoción no está controlado por el metabolismo. El término bioacumulación se refiere al proceso activo por el cual los metales son eliminados por la actividad metabólica de un organismo vivo (Sala, Andreu y Salas, 2010).

Según Sala, Andreu y Salas (2010), los bioadsorbentes completamente saturados pueden concentrar metales pesados, en un orden que supera miles de veces el valor de su concentración en la fase líquida. Se considera que la superficie es capaz de adsorber solamente una monocapa de adsorbato, considerando una extensión del modelo de Langmuir, desde los procesos de adsorción gas-sólido, líquido-sólido a los procesos de biosorción.

3.5.2 Cinética de adsorción

La adsorción es la transferencia selectiva de una o más solutos (adsorbatos) de una fase fluida a una de partículas sólidos (adsorbente) y ocurre debido a las interacciones entre la superficie activa de las partículas sólidas y el adsorbato. La cantidad adsorbida de una determinada especie depende no solo de la composición del adsorbente sino también de la especie química de la que se trata y de su concentración en la solución (Matus y Paniagua, 2010).

Hay dos tipos de adsorción (Matus y Paniagua, 2010): adsorción física y adsorción química. En la adsorción física, las moléculas adsorbidas se mantienen unidas a la superficie del adsorbente por las fuerzas de Van der Waals. Esta adsorción se caracteriza por un calor de adsorción comparativamente bajo, y para las mayorías de los gases este calor de adsorción es comparable en magnitud al calor de licuefacción. También en esta adsorción la capa adsorbida tiene con frecuencia un espesor mayor de una molécula, estando formada a menudo por varias capas.

Según Matus y Paniagua, 2010, la cinética de adsorción determina la velocidad de adsorción de los metales. Está se ve influenciada por las reacciones de adsorción y

la transferencia de masa de los iones metálicos desde el seno de la solución hacia los sitios de adsorción en la superficie y en el interior de las partículas adsorbentes.

Modelos simplificados pueden ser usados para examinar datos experimentales en sistema Batch e identificar el mecanismo controlante en la velocidad para los procesos de adsorción. De estos modelos, los más usados para describir la adsorción del metal en cascarilla de arroz son:

- Modelo de Pseudo Primer Orden.
- Modelo de Pseudo Segundo Orden.
- Modelo de Difusión Intrapartícula.

3.5.2.1 Modelo de Pseudo-primer orden

Este modelo considera que la fuerza impulsora es la diferencia entre la concentración del soluto adsorbido en el equilibrio y la concentración del soluto adsorbido a un tiempo determinado (Figuroa, Moreno y Hormaza, 2014). El modelo de Lagergren de pseudo-primer orden está descrito matemáticamente por la siguiente ecuación:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.1)$$

Donde la k_1 (1/min) es la constante cinética de adsorción de primer orden, q_e y q_t (mg/g) corresponde a las capacidades de adsorción en el equilibrio y a un tiempo t , respectivamente; donde el parámetro debe ser establecido previamente antes de determinar el ajuste del modelo. Para ello, se considera al adsorbente inicialmente libre de soluto, es decir, bajo las condiciones de contorno $q_t = 0$, cuando $t = 0$ y $q_t = q_e$ cuando $t = t$, de forma integrada tenemos la ecuación 3.2:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.2)$$

De esta forma, representando los valores de $\ln(q_e - q_t)$ en función de t , se puede obtener el valor de la constante de velocidad del proceso de adsorción k_1 y la capacidad de adsorción del soluto en el equilibrio (q_e) a partir de la pendiente y la intersección de la recta.

3.5.2.2 Modelo de pseudo-segundo orden

Este modelo asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente y que la velocidad de adsorción es controlada por la

adsorción química (Figuroa, Moreno y Hormaza, 2014). La siguiente ecuación muestra esto:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.3)$$

Donde $k_2, g/(mg \cdot min)$, es la constante cinética de adsorción de segundo orden, cuya integración bajo las mismas condiciones de contorno, previamente descritas, se representa mediante la ecuación 3.4.

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.4)$$

De esta forma, representando los valores de t/qt en función de t , se puede obtener el valor de la constante de velocidad del proceso de adsorción k_2 y la capacidad de adsorción del soluto en el equilibrio (q_e) a partir de la pendiente y la intersección de la recta.

3.5.3 Equilibrio de adsorción

En el proceso de adsorción se produce una acumulación del soluto en la superficie del material sólido adsorbente, que va acompañada de una disminución de la concentración del adsorbato en la disolución. Debido a este hecho, la velocidad de adsorción irá disminuyendo a medida que lo hace la diferencia de concentraciones entre ambas fases, mientras que la velocidad de desorción irá aumentando. Llegará, por tanto, un momento en que ambas velocidades se igualen y ya no se produzca más acumulación en la superficie del sólido. En ese momento se ha alcanzado el equilibrio de adsorción (Álvarez y Blanco, 2020). Se trata pues de un equilibrio dinámico que es característico de cada sistema: adsorbente, adsorbato y disolvente.

El equilibrio de adsorción suele expresarse como la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente (q), en función de la concentración de soluto en la disolución (C). Las representaciones gráficas de estas distribuciones cuando son realizadas a temperaturas constantes reciben el nombre de isotermas de adsorción (Álvarez y Blanco, 2020).

3.5.3.1 Isotermas de Adsorción

Una isoterma de adsorción (también llamada isoterma de sorción) describe el equilibrio de la adsorción de un material en una superficie (de modo más general sobre una superficie límite) a temperatura constante. Representa la cantidad de

material unido a la superficie (el sorbato) como una función del material presente en la fase gas o en la disolución (Atkins, 1998).

La isoterma de adsorción es una curva que relaciona la concentración de un soluto en la superficie de un adsorbente, con la concentración del soluto en el líquido con el que está en contacto.

De acuerdo a

3.5.3.2 Modelo de Freundlich

Desarrollada por el alemán Erwin Freundlich, este modelo considera que todos los sitios en la superficie del adsorbente no son iguales, asumiendo una adsorción multicapa (Álvarez y Blanco, 2020).

Este modelo muestra una relación empírica que no permite determinar con exactitud la capacidad de adsorción (q_e), solo es aplicado a rangos de concentraciones bajas e intermedios y se expresa a través de la ecuación:

$$q_e = a_F C_{eq}^{b_f} \quad (3.5)$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción en mg/g, C_{eq} es la concentración final en el equilibrio en mg/l, a_f es la Constante de la isoterma de Freundlich en $\text{mg}^{1-b_f} \cdot \text{L}_{b_f}/\text{g}$ y b_f es el exponente de Freundlich (es usualmente < 1), son constantes empíricas de Freundlich.

Linealizando la ecuación, aplicando algoritmos a ambos lados se obtiene los valores de a_f y n_f mediante la siguiente ecuación:

$$\log q_e = \log a_f + b_f \log C_{eq} \quad (3.6)$$

3.5.3.3 Modelo de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir es un modelo teórico válido para la adsorción en una monocapa sobre una superficie completamente homogénea con un número finito de sitios idénticos y específicos de adsorción y con una interacción despreciable entre las moléculas (Figueroa, Moreno y Hormaza, 2014).

El modelo de adsorción de Langmuir supone que (Álvarez y Blanco, 2020):

- a. La superficie es homogénea.

- b. Tiene un número específico donde se puede adsorber una molécula, es decir, cuando todos los sitios están ocupados no es posible que continúe la adsorción (el sistema se satura).
- c. El calor de adsorción es independiente del grado de recubrimiento
- d. Todos los sitios son equivalentes y la energía de las moléculas adsorbidas es independiente de la presencia de otras moléculas.

La isoterma de Langmuir se determina mediante la ecuación:

$$q_e = \frac{q_{e,max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (3.7)$$

Donde $q_{e,max}$ es la capacidad máxima de adsorción por el adsorbente, en mg/g, y b es la Constante de equilibrio de adsorción de Langmuir, en L/mg.

La forma linealizada de la isoterma de Langmuir se representa mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{q_{e,max}} C_{eq} + \frac{1}{q_{e,max} b} \quad (3.8)$$

IV. METODOLOGÍA

En el presente capítulo se abordó el material y método que se utilizó para llevar a cabo la fase experimental de acuerdo a los objetivos y al diseño experimental planteado. Los experimentos se llevaron a cabo en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental, de la Facultad de Ingeniería Química, UNI.

4.1 Materiales

4.1.1 Cascarilla de arroz

La cascarilla de arroz fue suministrada por el trillo San Juan, ubicado en San Isidro, Matagalpa. Este tipo de cascarilla de arroz se denominó Palo 2. Para su preparación se consideró el método establecido por Álvarez y Blanco (2020).

4.1.2 Soluciones de cobre y cinc

Las diferentes concentraciones de los iones Cu (II) y Zn (II) se prepararon a partir de soluciones estándar de 1000 mg/L. Para la preparación de todas las soluciones a diferentes concentraciones se utilizó agua desionizada.

4.1.3 Materiales y equipos de laboratorio

En la Tabla A.1 y A.2 del Anexo A.1 y A.2 se enlistan los materiales de laboratorio, cristalería y equipos que se utilizarán para llevar a cabo la parte experimental del estudio.

4.2 Reactivos

4.2.1 Reactivos para el ajuste del pH de las soluciones de cobre y cinc

- Ácido Clorhídrico (HCl) 1 M
- Hidróxido de sodio (NaOH) 1 M y 0.5 M

4.3 Operación de Variables

La Tabla 4.1 detalla las variables, indicadores, métodos e instrumentos/equipos que se utilizaron para cumplir con los objetivos específicos del trabajo monográfico.

Tabla 4.1 Tabla de operación de las variables.

Objetivos específicos	Variables	Indicadores	Método/Instrumento
Determinar las curvas de velocidad de adsorción de iones cobre (II) y cinc (II) utilizando cascarilla de arroz como bioadsorbente a diferentes concentraciones del ion metálico y masas de bioadsorbente, aplicando los modelos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden.	Solución de iones cobre (II) y cinc (II) a diferentes concentraciones y masa de bioadsorbente.	Cinética de adsorción aplicando los modelos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden	Método batch de adsorción, Agitador magnético, pH-metro, Espectrómetro de Absorción Atómica GBC AAS 932 Plus.
Determinar la capacidad máxima de adsorción de soluciones de un solo ion de cobre (II) y cinc (II) de soluciones acuosas en cascarilla de arroz, a diferentes concentraciones del ion metálico, por medio de isothermas de adsorción de Freundlich y Langmuir.	Concentración de iones cobre (II) y cinc (II)	Isothermas de adsorción de Freundlich y Langmuir	Método batch de adsorción, Agitador magnético, pH-metro, Espectrómetro de Absorción Atómica GBC AAS 932 Plus.
Aplicar la cascarilla de arroz para la adsorción de mezclas binarias de iones cobre (II) y cinc (II) a diferentes masas de bioadsorbente y concentración de los iones en la solución.	Masa de bioadsorbente y concentración de los iones en soluciones binarias.	Capacidad de adsorción del ion metálico	Método batch de adsorción, Agitador magnético, pH-metro, Espectrómetro de Absorción Atómica GBC AAS 932 Plus.

4.4 Método

4.4.1 Determinación de las curvas de velocidad de adsorción

Para este estudio se utilizaron concentraciones de iones cobre (II) y cinc (II) de 20 mg/L y 50 mg/L para cada ion en soluciones de un solo ion. Estos experimentos se llevaron a cabo por duplicado a un pH inicial de 6, velocidad de agitación constante de 250-300 rpm y tiempo de agitación de 6 horas.

Cada solución de concentración conocida de 1000 mL se agregó en un beaker de 2000 mL y subsiguientemente, se adicionó una masa de adsorbente (2 o 5 g de cascarilla de arroz) con un tamaño de partícula entre 0.22 y 0.45 mm. La mezcla se agitó durante 6 horas en un agitador magnético. Cada cierto tiempo (entre 2 a 60 min) se tomaron alícuotas de 10 mL, las cuales se filtraron para separar las trazas de cascarilla de arroz de la solución. Posteriormente, se determinó la concentración del ion metálico en la solución por Espectrometría de Absorción Atómica.

Con los datos experimentales, se calculó la capacidad de adsorción (q_e) del ion metálico en el bioadsorbente mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (4.1)$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción, en mg/g, C_i es la concentración inicial del ion metálico en la solución, en mg/L, C_f es la concentración final del ion metálico al finalizar el proceso de adsorción, en mg/L, V es el volumen de la solución en litros y m es la masa del bioadsorbente, en gramos.

Para determinar el mecanismo de la cinética de adsorción y los parámetros cinéticos, los datos experimentales fueron ajustados a los modelos linealizados de pseudo-primer orden (Ecuación 3.2) y de pseudo-segundo orden (Ecuación 3.4).

4.4.2 Determinación de las isotermas de adsorción de cobre y cinc

Para este estudio se prepararon siete soluciones de 100 ml del ion metálico (Cu^{2+} o Zn^{2+}), a diferentes concentraciones (5, 10, 25, 50, 100, 250 y 500 mg/l) ajustadas a un pH inicial de 6.

50 ml de cada solución de concentración conocida se introdujeron en un matraz Erlenmeyer de 150 mL y se le agregaron 0.25 g del bioadsorbente. Posteriormente, las muestras se agitaron a 250-300 rpm por 2 horas y finalmente, las soluciones se

filtraron para determinar la concentración del ion metálico. Estos experimentos se realizaron por duplicado.

Con los datos experimentales, se calculó la capacidad de adsorción (q_e) del ion en el bioadsorbente mediante la ecuación (4.1). Para determinar el tipo de isoterma de adsorción, los datos experimentales fueron ajustados aplicando los modelos linealizados de Freundlich (Ecuación 3.6) y de Langmuir (Ecuación 3.8).

4.4.3 Adsorción de cobre y cinc de mezclas binarias

Para este estudio se prepararon soluciones binarias de Cu^{2+} y Zn^{2+} de 100 mL, a diferentes concentraciones (20 y 40 mg/L), ajustadas a un pH inicial de 6.

Para el procedimiento, una masa de bioadsorbente (0.2 o 0.5 g) se puso en contacto con 50 mL de la solución binaria de cobre (II) y cinc (II) en un matraz Erlenmeyer de 150 mL. Las muestras se agitaron en un agitador magnético a 250-300 rpm por 2 horas. Por último, las soluciones se filtraron para determinar la concentración de cada ion metálico. Estos experimentos se realizaron por duplicado.

Con los datos experimentales, se calculó la capacidad de adsorción (q_e) de cada ion metálico en el bioadsorbente mediante la ecuación (4.1).

4.5 Diseño de Experimentos

4.5.1 Hipótesis

- H_0 : No existe una diferencia significativa en la cinética y en el equilibrio de adsorción de cobre y cinc en cascarilla de arroz.
- H_1 : Existe diferencia significativa en la cinética y en el equilibrio de adsorción de cobre y cinc en cascarilla de arroz.

4.5.2 Tipo de investigación

El tipo de investigación, debido a su característica, se cataloga como investigación pura debido ya que está orientada a la búsqueda de conocimientos sobre la capacidad de adsorción de la cascarilla de arroz, para remover cobre y cinc, con la finalidad de que los conocimientos encontrados sean la base para establecer los parámetros técnicos para establecer una solución a los posibles riesgos de contaminación de los sistemas acuáticos.

4.5.3 Determinación de las curvas de velocidad de adsorción

El diseño de experimento para este estudio es de tipo factorial 2^3 , aleatorio y con una réplica. Los factores y niveles considerados respectivamente son:

- Tipo de ion metálico: se utilizaron 2 niveles (Cu o Zn)
- Concentración del ion metálico: Se utilizaron 2 niveles (20 y 50 mg/L).
- Masa de bioadsorbente: Se utilizaron 2 niveles (2 y 5 g).

La capacidad de adsorción (q_e) del ion metálico es la variable dependiente. Para todos los casos se realizó una réplica.

La Tabla 4.2 muestra los parámetros utilizados y la Tabla 4.3 presenta el diseño experimental que fue proporcionado por el programa estadístico STATGRAPHICS Centurión, para un total de 16 ejecuciones.

Tabla 4.2 Parámetros utilizados en los experimentos de cinética de adsorción para cada ion metálico.

No.	Ion Metálico	Masa (g)	Concentración del Ion (mg/L)	Velocidad de Agitación (rpm)	pH	Volumen de Solución, (mL)	Tiempo de Agitación, (horas)
1	Cobre (Cu)	2 y 5	20 y 50	350	6	1000	6
2	Cinc (Zn)	2 y 5	20 y 50	350	6	1000	6

Tabla 4.3 Diseño de experimentos de la cinética de adsorción de cobre y cinc en cascarilla de arroz.

No. Experimento	Ion	Masa (g)	Concentración (mg/L)
1	Zn	5	20
2	Zn	2	20
3	Cu	2	50
4	Zn	2	50
5	Cu	2	20
6	Zn	5	50
7	Cu	5	20

Continuación...

No. Experimento	Ion	Masa (g)	Concentración (mg/L)
8	Cu	5	50
9	Zn	5	20
10	Zn	2	20
11	Cu	2	50
12	Zn	2	50
13	Cu	2	20
14	Zn	5	50
15	Cu	5	20
16	Cu	5	50

4.5.4 Determinación de las isotermas de adsorción

El diseño de experimento para este estudio es de tipo factorial 2^3 , aleatorio y con una réplica. Los factores y niveles considerados respectivamente son:

- Tipo de ion metálico: se utilizaron 2 niveles (Cu o Zn)
- Concentración del ion metálico: Se utilizaron 7 niveles (5, 10, 25, 50, 100, 250 y 500 mg/L).

La variable dependiente es la capacidad de adsorción (q_e) del ion metálico. Para todos los casos se realizó una réplica.

La Tabla 4.4 presenta los parámetros de trabajo y la Tabla 4.5 muestra el diseño experimental que fue proporcionado por el programa estadístico STATGRAPHICS Centurión, el cual indicó que se realizaron 28 corridas.

Tabla 4.4 Parámetros de trabajo en los experimentos de equilibrio de adsorción en cascarilla de arroz.

No.	Ion Metálico	Concentración del Ion (mg/L)	Velocidad de Agitación (rpm)	pH	Volumen de Solución, (mL)	Tiempo de Agitación, (horas)
1	Cobre (Cu)	5, 10, 25, 50, 100, 250 y 500	350	6	50	2
2	Cinc (Zn)	5, 10, 25, 50, 100, 250 y 500	350	6	50	2

Tabla 4. 5 Diseño de experimentos de la isoterma de adsorción de cobre y cinc en cascarilla de arroz.

No. Experimento	Ion	Concentración (mg/l)
1	Zn	500
2	Cu	50
3	Zn	25
4	Cu	5
5	Cu	10
6	Zn	10
7	Cu	25
8	Zn	100
9	Cu	250
10	Zn	50
11	Cu	100
12	Zn	5
13	Zn	250
14	Cu	500
15	Zn	500
16	Cu	50
17	Zn	25
18	Cu	5
19	Cu	10
20	Zn	10
21	Cu	25
22	Zn	100
23	Cu	250
24	Zn	50
25	Cu	100
26	Zn	5
27	Zn	250
28	Cu	500

4.5.5 Adsorción de cobre y cinc de mezclas binarias

El diseño de experimento para este estudio es de tipo factorial 2^3 , aleatorio y con una réplica. Los factores y niveles considerados respectivamente son:

- Masa de adsorbente: se utilizaron 2 niveles (0.2 y 0.5 g)
- Relación de la concentración de los iones metálicos (Cu:Zn): Se utilizaron 3 niveles (1:1, 1:2, 2:1).

La variable dependiente será la capacidad de adsorción (q_e) del ion metálico. Para todos los casos se realizará una réplica.

La Tabla 4.6 presenta los parámetros de trabajo y la Tabla 4.7 muestra el diseño experimental que fue proporcionado por el programa estadístico STATGRAPHICS Centurión, el cual indicó que se realizaron 12 corridas experimentales.

Tabla 4.6 Parámetros de trabajo en los experimentos de equilibrio de adsorción en cascarilla de arroz.

No.	Masa de Adsorbente (g)	Relación de la Concentración de los Iones (Cu : Zn)	Velocidad de Agitación (rpm)	pH	Volumen de Solución, (mL)	Tiempo de Agitación, (horas)
1	0.2	1:1, 1:2, 2:1	350	6	50	2
2	0.5	1:1, 1:2, 2:1	350	6	50	2

Tabla 4.7 Diseño de experimentos de la adsorción de cobre y cinc de soluciones binarias en cascarilla de arroz.

No. Experimento	Masa de Absorbente (g)	Relación de la Concentración de los Iones Metálicos (Cu:Zn)
1	0.5	1:2
2	0.2	2:1
3	0.2	1:1
4	0.2	1:2
5	0.5	1:1
6	0.5	2:1
7	0.5	1:2
8	0.2	2:1
9	0.2	1:1
10	0.2	1:2
11	0.5	1:1
12	0.5	2:1

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Cinética de Adsorción de Cobre y Zinc

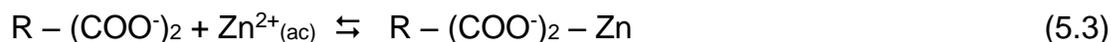
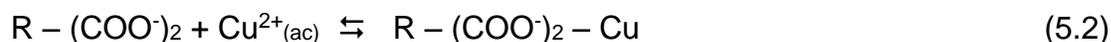
Cada uno de los experimentos de cinética de adsorción de los iones cobre y zinc en cascarilla de arroz se realizaron de acuerdo a las siguientes condiciones experimentales: pH 6, volumen de solución de 1000 mL, concentraciones de 20 y 50 ppm, masa de bioadsorbente de 2 y 5 g, velocidad de agitación constante de 260 rpm y un tiempo de contacto de 6 horas. Los datos experimentales se presentan en las Tablas B.1 a B.4 (para cobre) y Tablas B.5 a B.8 (para zinc) del Anexo B.1.

La Figura 5.1 y la Figura 5.2 muestran la capacidad de adsorción de cobre y zinc, respectivamente, en función del tiempo para cascarilla de arroz a diferentes concentraciones iniciales. En ambas figuras se puede observar que a bajas concentraciones la velocidad de adsorción es rápida en los primeros minutos, una vez iniciado el proceso de adsorción para ambos iones. Esto es debido a que los sitios o componentes activos de la cascarilla de arroz; es decir, los grupos carboxílicos ($-\text{COO}^-$) están disponibles, por lo que interactúan con los iones de Cobre (II) y Zinc (II), los cuales se encuentran libres en solución, dando lugar a la adsorción.

Según Matus y Panlagua (2010), la adsorción depende de las condiciones iniciales de la solución; por ejemplo, el pH. A bajos valores de pH, los iones H^+ presentes en la disolución acuosa interactúan con el adsorbente, protonando los sitios activos y compitiendo por los sitios de adsorción con los iones de cobre y zinc:

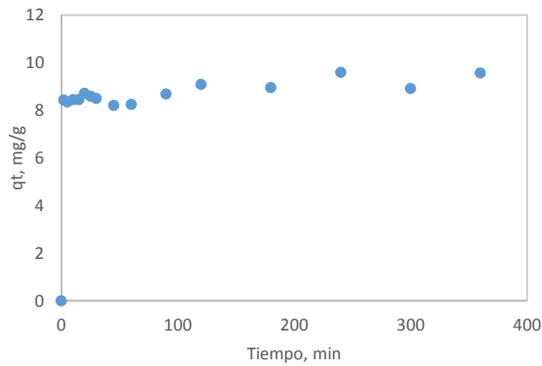


A pH 6, los grupos carboxílicos no se encuentran protonados, debido a la baja concentración de iones H^+ presentes en la solución, lo cual permite la interacción con los iones de Cu^{2+} y Zn^{2+} por atracción electrostática:

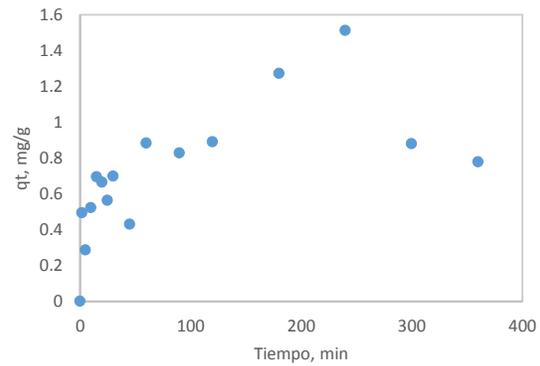


Por su parte, en los gráficos (b) de las Figuras 5.1 y 5.2, donde la concentración del ion es mayor y la masa de bioadsorbente es baja, se observa que hay variaciones en el proceso en los primeros minutos; es decir, se producen procesos de adsorción y desorción casi de manera simultánea debido a una competencia de los iones metálicos por ocupar los sitios activos presentes en el adsorbente.

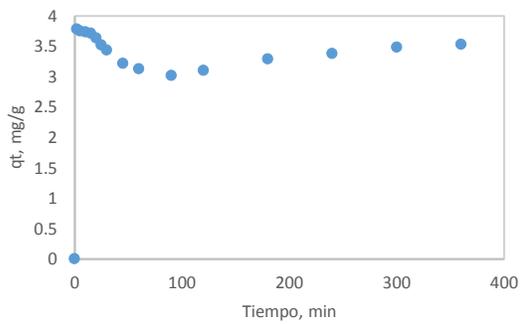
No obstante, al incrementar la masa de bioadsorbente (Figuras 5.1.d y 5.2.d) el proceso tiende a estabilizarse a medida que pasa el tiempo, debido a la mayor disponibilidad de sitios activos en el adsorbente que permiten la adsorción de los iones metálicos.



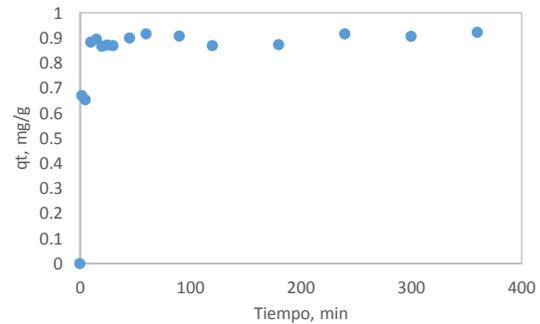
(a) 20 mg/L de Cu en 2 g de adsorbente.



(b) 50 mg/L de Cu en 2 g de adsorbente.

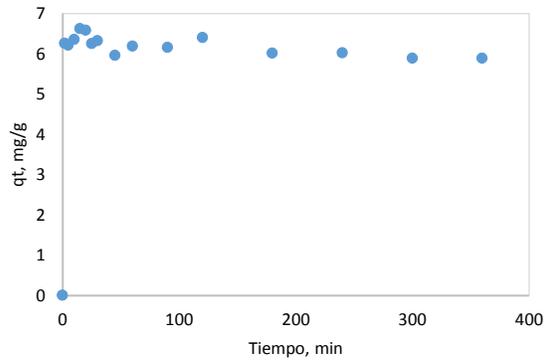


(c) 20 mg/L de Cu en 5 g de adsorbente.

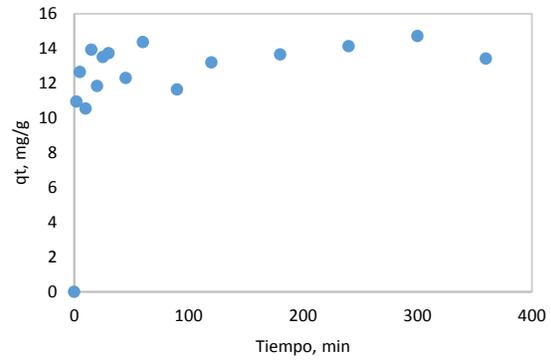


(d) 50 mg/L de Cu en 5 g de adsorbente.

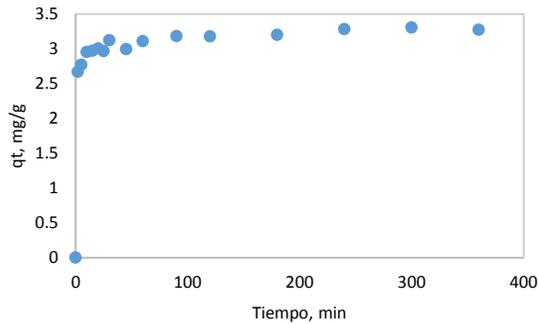
Figura 5.1 Datos experimentales de la cinética de adsorción de cobre en 2 g y 5 g de cascarilla de arroz a diferentes concentraciones iniciales del ion metálico.



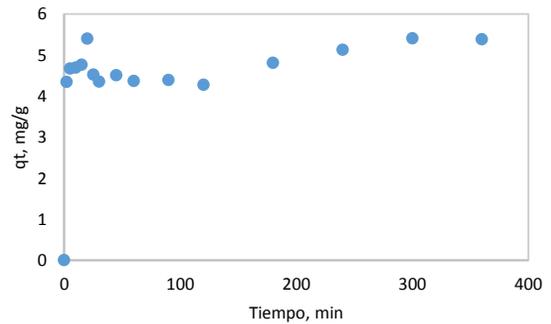
(a) 20 mg/L de Zn en 2 g de adsorbente.



(b) 50 mg/L de Zn en 2 g de adsorbente.



(c) 20 mg/L de Zn en 5 g de adsorbente.

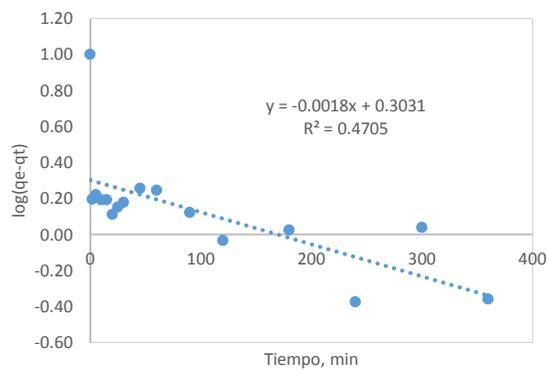


(d) 50 mg/L de Zn en 5 g de adsorbente.

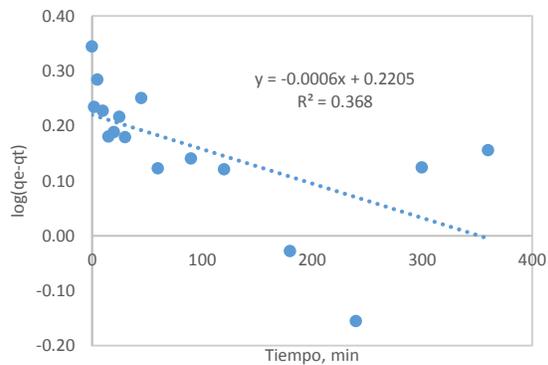
Figura 5.2 Datos experimentales de la cinética de adsorción de cinc en 2 g y en 5 g a diferentes concentraciones iniciales del ion metálico, a pH 6.

La cinética de adsorción de los iones metálicos puede estar influenciada por las reacciones de adsorción y por la transferencia de masa que gobiernan la transferencia de los iones metálicos del seno de la solución a los sitios de adsorción en la superficie del adsorbente. Para evaluar cuál de los modelos propuestos es el que mejor describe la cinética y el paso limitante en la adsorción de los iones metálicos en la cascarilla de arroz, los datos experimentales de la cinética de adsorción de cobre y cinc fueron ajustados a los modelos cinéticos linealizados de pseudo-primer orden (Ec.3.2) y pseudo-segundo orden (Ec.3.4).

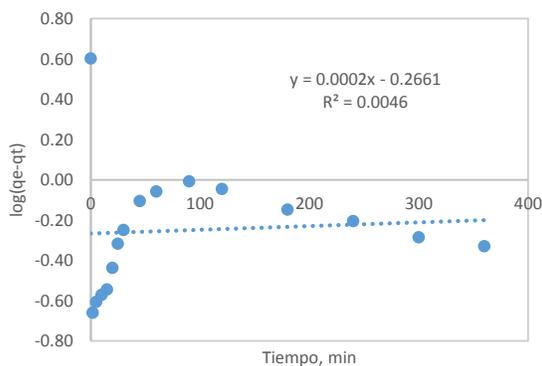
En las Figuras 5.3 y 5.4 se muestran los gráficos de $\text{Log}(q_e - q_t)$ en función del tiempo para el modelo de pseudo-primer orden de la cinética de adsorción de Cu (II) y Zn (II), respectivamente. Mientras, en las Figuras 5.5 y 5.6 se muestran los gráficos de t/q_t en función del tiempo para la ecuación de pseudo-segundo orden de la cinética de adsorción de Cu (II) y Zn (II), respectivamente.



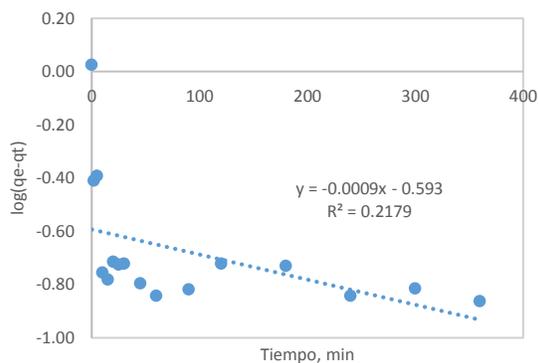
(a) 20 mg/L



(b) 50 mg/L

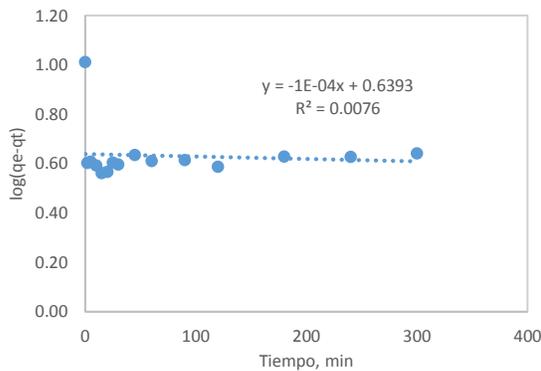


(c) 20 mg/L

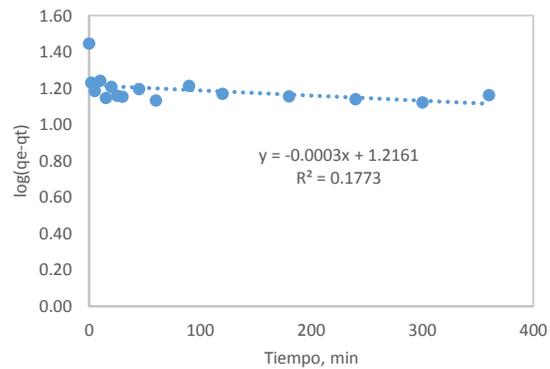


(d) 50 mg/L

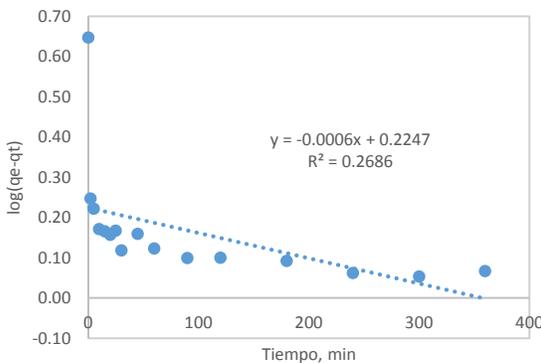
Figura 5.3 Ajuste del modelo de pseudo-primero orden a los datos experimentales de la cinética de adsorción de cobre, usando 2 g (gráficos a y b) y 5 g (gráficos c y d) de cascarilla de arroz, a diferentes concentraciones iniciales.



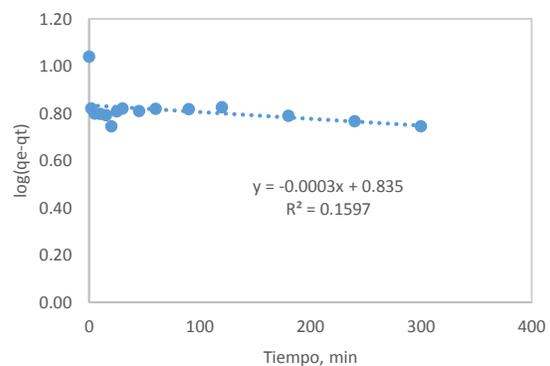
(a) 20 mg/L



(b) 50 mg/L



(c) 20 mg/L



(d) 50 mg/L

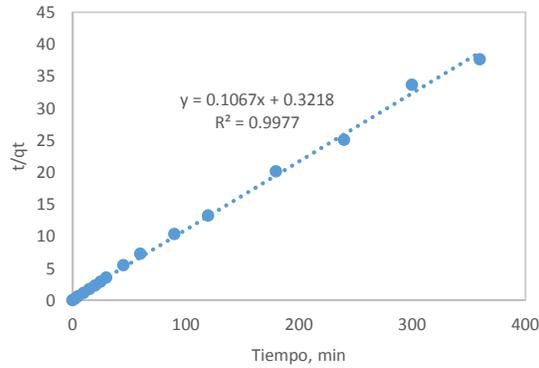
Figura 5.4 Ajuste del modelo linealizado de pseudo-primer orden a los datos experimentales de la cinética de adsorción de cinc al, usando 2 g (gráficos a y b) y 5 g (gráficos c y d) de cascarilla de arroz, a diferentes concentraciones iniciales del ion metálico.

El buen ajuste de los modelos cinéticos a los datos experimentales se basó en el Coeficiente de determinación (R^2), el cual es una medida estadística que indica de qué tan cerca están los datos de la línea de regresión ajustada y provee una estimación de la fuerza de la relación entre el modelo y la variable de respuesta.

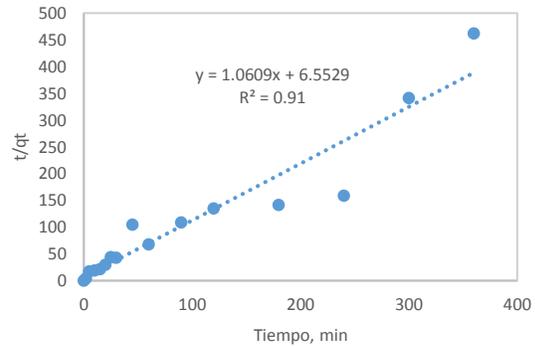
De acuerdo a los resultados de las líneas de tendencia mostrados en cada uno de los gráficos de las Figuras 5.3 y 5.4, se observa que se obtuvieron bajos valores del coeficiente de determinación para el modelo cinético de pseudo-primer orden ($0.005 < R^2 < 0.5$).

Por su parte, los datos del coeficiente de determinación mostrados para el ajuste del modelo de pseudo-segundo orden a los datos experimentales de la cinética de

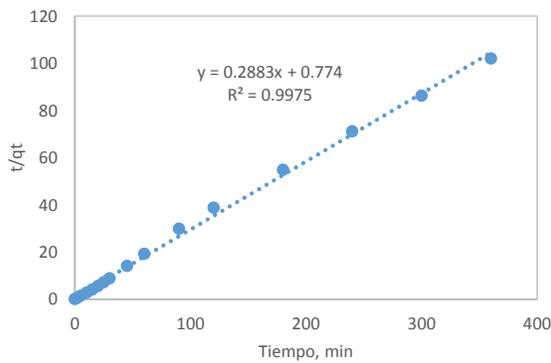
adsorción muestran valores cercanos a la unidad para ambos iones, lo cual indica una mejor correlación de los datos. Esto sugiere que la etapa controlante en la cinética de adsorción de Cu (II) y Zn (II) en la cascarilla de arroz fue la reacción de adsorción sobre la superficie del adsorbente y no la transferencia de masa.



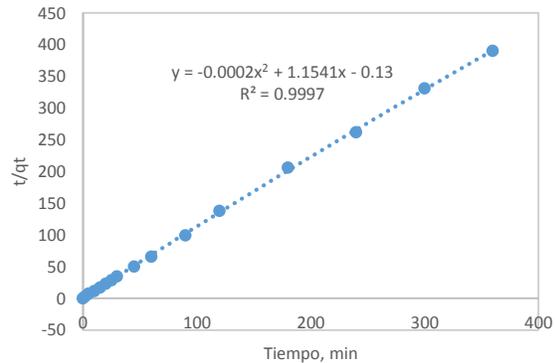
(a) 20 mg/L



(b) 50 mg/L

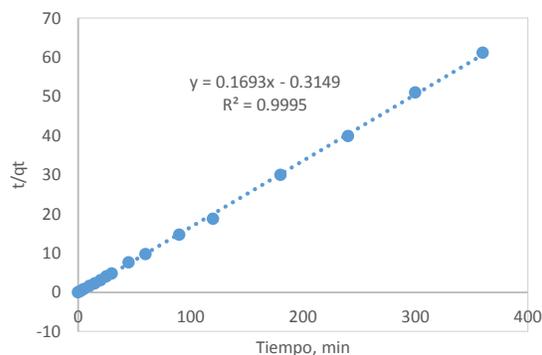


(c) 20 mg/L

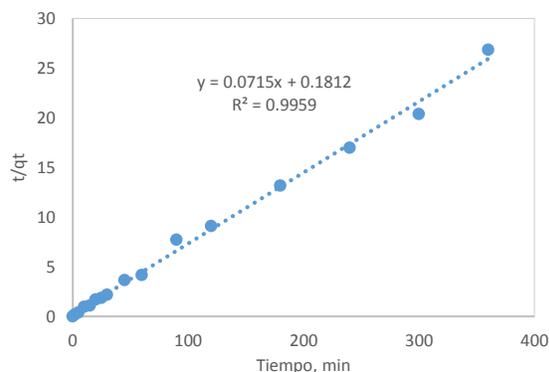


(d) 50 mg/L

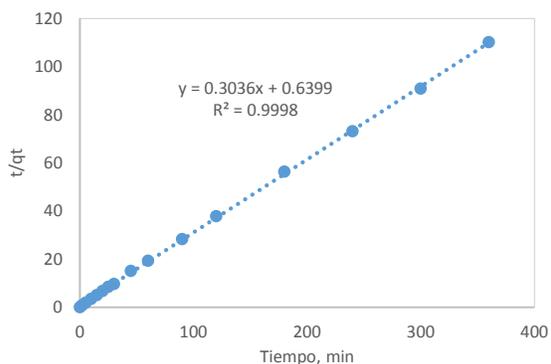
Figura 5.5 Ajuste del modelo de pseudo-segundo orden a los datos experimentales de la cinética de adsorción de cobre, usando 2 g (gráficos a y b) y 5 g (gráficos c y d) de cascarilla de arroz, a diferentes concentraciones iniciales del ion metálico.



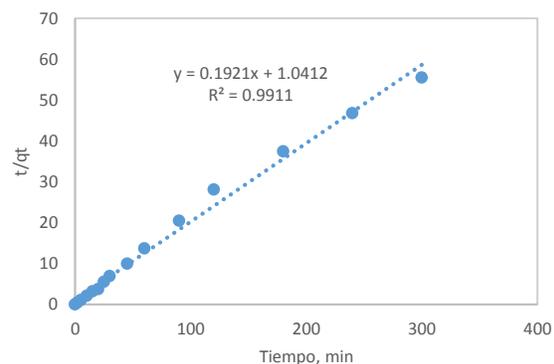
(a) 20 mg/L



(b) 50 mg/L



(c) 20 mg/L



(d) 50 mg/L

Figura 5.6 Ajuste del modelo de pseudo-segundo orden a los datos experimentales de la cinética de adsorción de cinc utilizando 2 g (gráficos a y b) y 5 g (gráficos c y d) de cascarilla de arroz, a diferentes concentraciones del ion metálico.

Estos resultados se asemejan a los reportados por Zhu, Wang y Chen (2009), quienes utilizaron cáscara de maní para la remoción de cobre, encontrando que el proceso de biosorción seguía una cinética de pseudo-segundo orden con valores de R^2 cercanos a la unidad.

Así también, resultados obtenidos por Gondaf *et al.* (2018), demostraron que el modelo de pseudo segundo orden brinda una mejor correlación de los datos cinéticos en la adsorción con cascarilla de nueces, con un coeficiente de correlación mayor a 0.99. Por su parte, los datos de la cinética de adsorción de aluminio en cascarilla de arroz (Álvarez y Blanco, 2020) coincidieron con el ajuste de los resultados de este estudio con el modelo de pseudo segundo orden, indicando que este tipo de adsorbente la etapa determinante en todo el proceso de adsorción es

la adsorción de los iones metálicos en los sitios activos del adsorbente y no la transferencia de masa.

En la Tabla 5.1 se reflejan los parámetros del modelo de pseudo-segundo orden: capacidad de adsorción, q_e (mg/g) y la constante de velocidad de pseudo-segundo orden, k_2 (g/mg·min) que fueron calculados a partir de los valores de la pendiente y el intercepto de la forma lineal del modelo pseudo-segundo orden.

Tabla 5.1 Datos de R^2 para los modelos aplicados y parámetros de q_e y k_2 del modelo de pseudo-segundo orden para la adsorción de cobre y cinc, en cascarilla de arroz a pH inicial de 6.

Ion	Cantidad de adsorbente, g	Concentración inicial, mg/L	Pseudo Primer orden	Pseudo Segundo orden		
			R2	R2	q_e (mg/g)	K_2 (g/mg·min)
Cobre	2	20	0.4705	0.9977	10.00	0.0032
	2	50	0.368	0.91	2.21	1.3405
	5	20	0.0046	0.9975	4.00	0.0484
	5	50	0.2179	0.9995	1.06	1.3900
Cinc	2	20.52	0.0076	0.9995	10.26	-0.0030
	2	55.81	0.1773	0.9959	27.91	0.0002
	5	22.18	0.2686	0.9998	4.44	0.0325
	5	54.8	0.1597	0.9933	10.96	0.0104

5.2 Determinación de las Isotermas de Adsorción de Cobre y Cinc

El estudio del equilibrio de adsorción cobre y cinc en cascarilla de arroz, se llevó a cabo a pH 6, a diferentes concentraciones iniciales de los iones, masa de bioadsorbente de 0.25 g, un volumen de solución de 50 mL y a un tiempo de contacto de 2 horas. En la Tabla B.9 y Tabla B.10 del Anexo B.2 se presentan los resultados obtenidos para cobre y cinc, respectivamente. Con los datos obtenidos de la concentración en el equilibrio de los iones se calculó la capacidad de adsorción en el equilibrio q_e (en mg/g) utilizando la ecuación 4.1.

La Figura 5.7 muestra los gráficos de la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) de cobre y cinc en cascarilla de arroz en función de la concentración de cada ion en el equilibrio (C_e). Estos resultados reflejan que, en la mayoría de los casos, q_e incrementa a medida que aumenta la concentración de los iones en la solución.

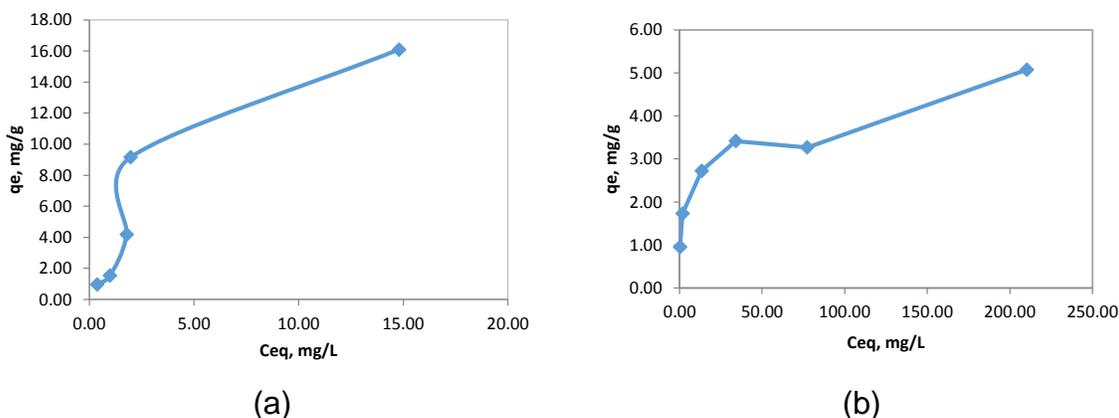


Figura 5.7 Isothermas de adsorción de cobre (a) y cinc (b) en cascarilla de arroz a diferentes concentraciones iniciales y a pH 6.

Según las gráficas en la Figura 5.7.a se observa que a medida que aumenta C_{eq} con ello también aumenta la capacidad de adsorción en el cobre, lo cual se produce de rápidamente. En el caso del cinc, el comportamiento es contrario al anterior (Figura 5.7.b), que tarda más en llegar al mismo punto de q_e del cobre bajo las mismas condiciones experimentales. Según Orihuela (2015) a medida que incrementa la adsorción de los iones metálicos en la cascarilla de arroz, la concentración de estos iones disminuye en la solución, haciéndose cada vez menor la velocidad de adsorción.

Así también, se puede suponer que este comportamiento en la adsorción de los iones Cu (II) y Zn (II) ocurre por la mayor afinidad que tiene el ion cobre por los sitios activos (grupos carboxilos) presentes en la cascarilla de arroz. De acuerdo a los valores de afinidad (b_F) mostrados en la Tabla 5.2, se observa que el ion Cu (II) tiene un mayor valor que b_F , lo que reafirma su mayor afinidad por los sitios de adsorción de la cascarilla de arroz.

Los datos experimentales de las isothermas de adsorción fueron ajustados a la ecuación linealizada de los modelos de Freundlich (ecuación 5.6) y de Langmuir (ecuación 5.8). En la Tabla B.11 y Tabla B.12 del Anexo B.2 se presenta los resultados obtenidos.

En la Figura 5.8 se muestra el ajuste de los datos experimentales de la adsorción de cobre y cinc, a la isoterma de Freundlich (a y c) y a la isoterma de adsorción de Langmuir (b y d) para ambos iones respectivamente. Los resultados indican que el modelo de Freundlich es el que mejor describe la adsorción de ambos iones ($R^2 > 0.83$); lo cual indica que existen diversas interacciones entre las moléculas del adsorbato, y que esto a su vez permite la formación de multicapas sobre la superficie del mismo absorbente (Orihuela, 2015).

Datos similares fueron obtenidos por Tapia, Pavez, Santander y Sepúlveda (2017), cuyos datos experimentales de la adsorción de cobre en diferentes bioadsorbentes fueron mejor ajustados a la isoterma de Freundlich con coeficientes de correlación (R^2) de orden 0.99.

En el estudio realizado por Álvarez y Blanco (2020) mostró que la cascarilla de arroz es un buen adsorbente para el ion aluminio en solución acuosa y que los datos experimentales del equilibrio de adsorción de aluminio en cascarilla de arroz tuvieron un mejor ajuste al modelo de Freundlich.

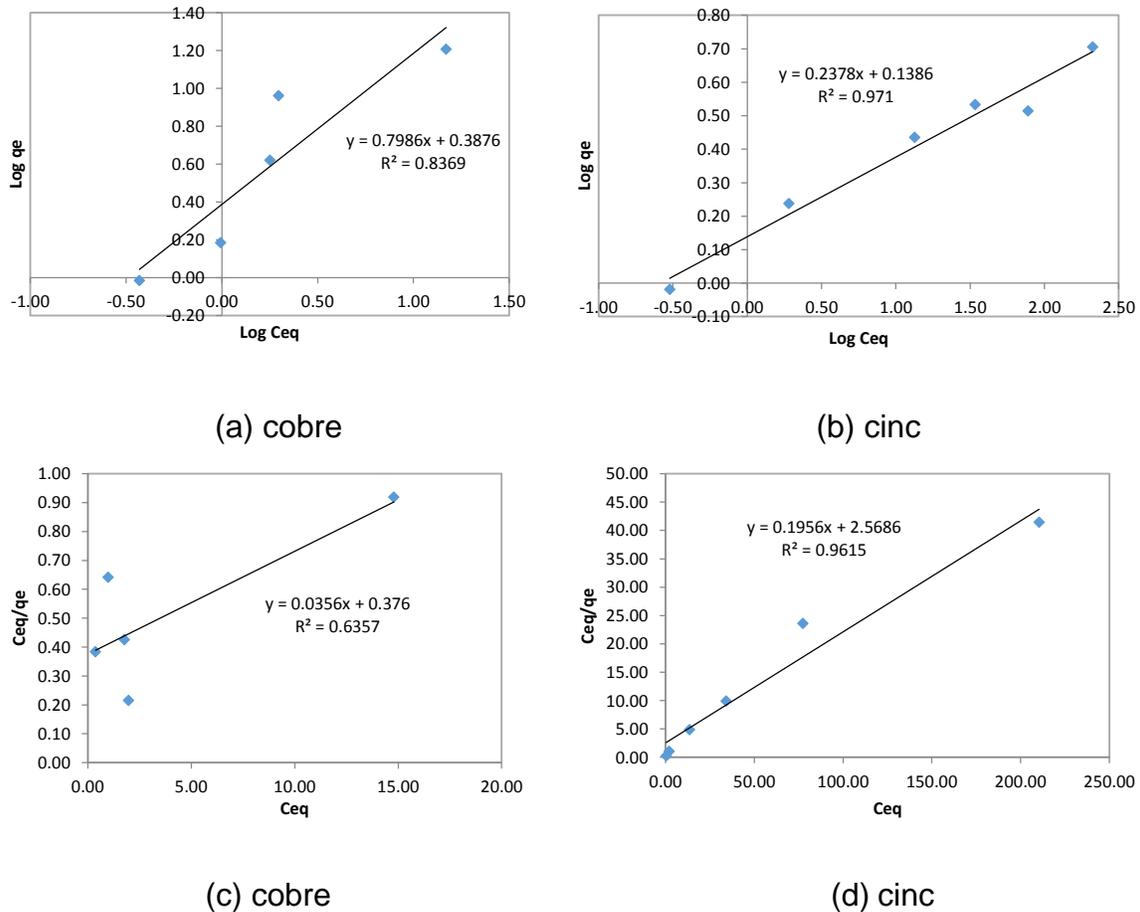


Figura 5.8 Ajuste de los modelos de Freundlich (gráficos a y b) y de Langmuir (gráficos c y d) a los datos experimentales de las isotermas de adsorción de Cu(II) y Zn(II) en cascarilla de arroz.

En la Tabla 5.2 se muestran los valores de R^2 y los parámetros de Langmuir y Freundlich, los cuales fueron calculados a partir de la pendiente y el intercepto de la forma lineal de la isoterma de adsorción de los iones cobre y cinc en cascarilla de arroz.

Tabla 5.2 Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de cobre y cinc en cascarilla de arroz.

Ion	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
	R ²	q _{e,max} (mg/g)	b (L/mg)	R ²	a _F (mg ^{1-b_F} ·L _{b_F} /g)	b _F (-)
Cobre	0.6357	28.09	0.094	0.8369	2.441	0.7986
Cinc	0.9615	5.11	0.393	0.9710	1.376	0.2378

No obstante, debido a los valores cercanos de R² para ambos iones (Tabla 5.2), se aplicaron los modelos de Sips y de Redlich-Peterson para corroborar el comportamiento del proceso de adsorción de los iones metálicos en cascarilla de arroz y las posibles interacciones que se producen entre adsorbente-adsorbato.

5.2.1 Modelo de Isoterma de Sips

Este modelo es la forma combinada de las expresiones de Langmuir y Freundlich, usada para predecir un sistema de adsorción heterogénea del adsorbente-adsorbato (Kumara *et al.*, 2014). La ecuación lineal del modelo de Sips se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_m * a_s^{1/b_s} * C_{eq}^{1/b_s}}{1 + (a_s * C_{eq})^{1/b_s}}$$

Donde q_e y q_m son la capacidad de adsorción en el equilibrio y la máxima capacidad de adsorción, respectivamente, en mg/g; a_s es la Constante de la isoterma de Sips en L/mg, y b_s es un parámetro adimensional del modelo.

En la Figura 5.9, se muestra el ajuste del modelo de la isoterma de Sips a los datos experimentales, calculados y graficados mediante el programa Polymath. En la Tabla 5.3 se muestran los parámetros obtenidos mediante el modelo de Sips.

En los gráficos de la Figura 5.9 se observa que el modelo de la isoterma de Sips se describe mejor los datos experimentales del proceso de adsorción para ambos iones metálicos, obteniendo un R² de 0.95. Así también, muestra que el coeficiente de correlación para el cobre fue más alto en comparación a los de los modelos de Freundlich y Langmuir. Estos resultados demuestran que la adsorción de cobre se está dando en multicapas y que el comportamiento de la adsorción del ion es favorable para este sistema.

La Figura 5.9 también muestra que, para la adsorción de cinc, el ajuste del modelo de isoterma de Sips resultó bastante similar a los modelos de Freundlich y Langmuir ya que presenta valores similares del coeficiente de correlación, indicando que los tres modelos de isothermas pueden describir de igual manera el proceso de adsorción.

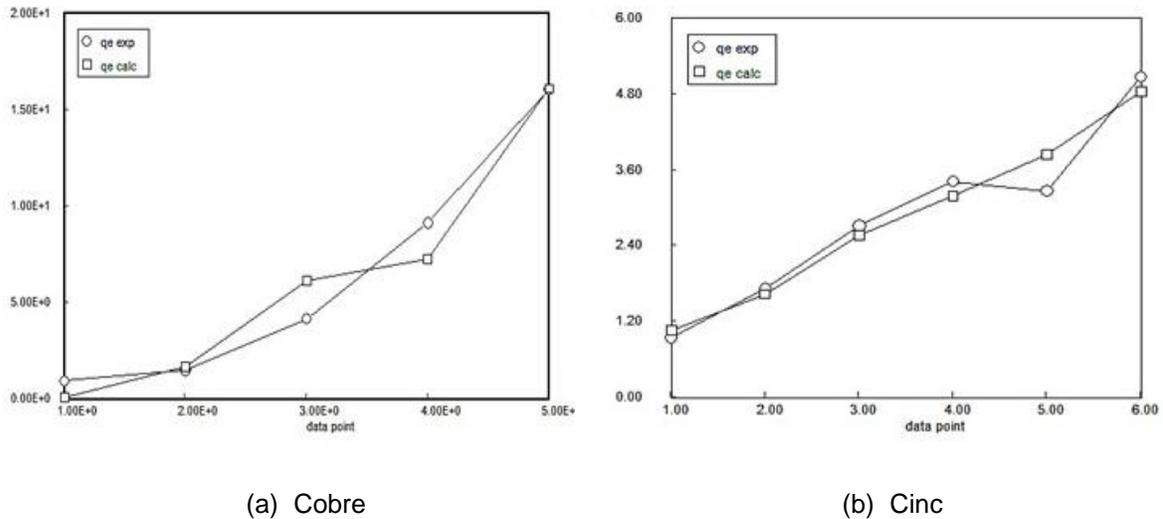


Figura 5.9 Ajuste del modelo de la isoterma de Sips (“□” modelo de Sips) a los datos experimentales (“○” modelo experimental) de la adsorción de iones Cu e iones Zn en cascarilla de arroz.

Tabla 5.3 Parámetros de la isoterma de Sips para la adsorción de cobre y cinc en cascarilla de arroz.

Ion Metálico	R ²	q _{máx} (mg/g)	a _s (L/mg)	b _s (-)
Cobre (II)	0.95	29.13	0.12	0.36
Cinc (II)	0.95	4.63	0.01	4.29

Kumara *et al.* (2014) indica que el valor de b_s, puede variar entre 0 y 1. Cuando es menor que 1, supone que el comportamiento del ion metálico sobre la superficie del adsorbente es una adsorción heterogénea; es decir, que puede y forma multicapas sobre el adsorbente. Mientras, a valores mayores que 1 el comportamiento de adsorción es de manera homogénea. De acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 5.3, el valor de b_s indica que la adsorción del cobre se presenta, preferiblemente de manera heterogénea, formando multicapas sobre la superficie

de la cascarilla de arroz; mientras que, para la adsorción de cinc, el proceso se presenta preferiblemente de manera homogénea sobre la superficie del adsorbente.

5.2.2 Modelo de isoterma de Redlich-Peterson

Este es un modelo híbrido de isoterma, con combinaciones entre las isotermas de Langmuir y Freundlich que incorpora tres parámetros dentro de la ecuación empírica (Kumara *et al.*, 2014). Esta tiene una dependencia lineal sobre una función exponencial en el denominador y la concentración en el numerador para representar el equilibrio de adsorción sobre valores de rango de concentración. El modelo puede ser aplicado para soluciones en sistemas homogéneas y heterogéneas.

$$q_e = \frac{K_R * C_{eq}}{1 + a_R * C_{eq}^{b_R}}$$

Donde K_R , en L/g, y a_R , en $(L/mg)^{b_R}$, son constantes del modelo de la isoterma de Redlich-Peterson y b_R es el exponente adimensional de Redlich-Peterson que adquiere valores entre 0 y 1.

El modelo se aplicó para la comprobación efectiva del comportamiento de la adsorción de los iones de cobre y cinc en la superficie del adsorbente. En la Figura 5.10 se muestran gráficamente los resultados calculadas mediante Polymath.

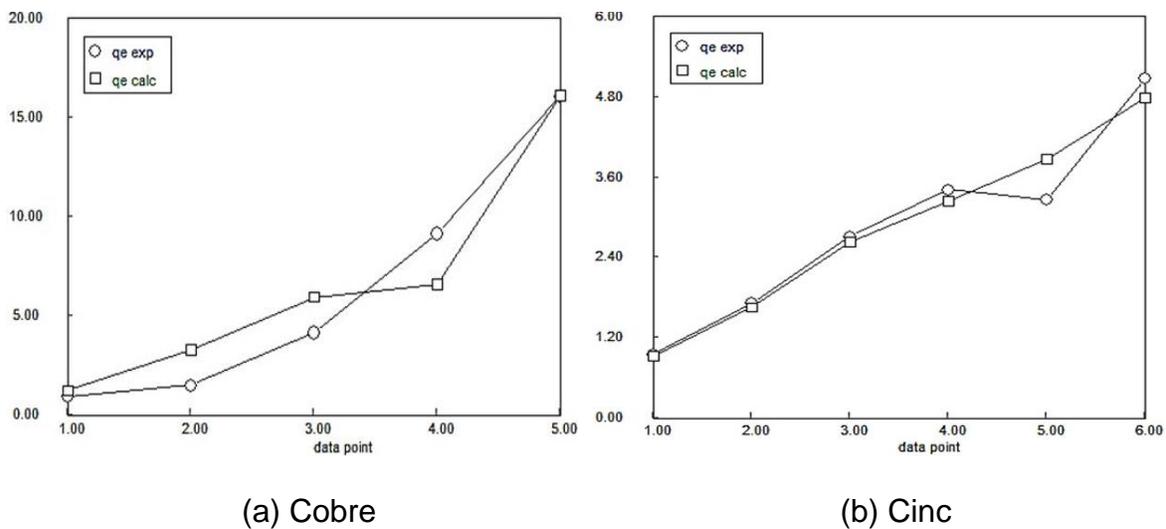


Figura 5.10 Ajuste del modelo de Redlich-Peterson (“□” modelo de Redlich-Peterson) a los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cu (II) y Zn (II) en cascarilla de arroz (“○” modelo experimental).

En las gráficas mostradas en la Figura 5.10, se observa un comportamiento similar para la adsorción de los iones de cobre y cinc al modelo de la isoterma de Sips. Sin embargo, para el caso del cinc se observa que hubo un menor ajuste del modelo a los datos experimentales con un R^2 de 0.91 (Tabla 5.4).

En la Tabla 5.4 se detallan los valores calculados de los parámetros de la isoterma de Redlich-Peterson. Donde el cobre demuestra una adsorción heterogénea entre los iones metálicos y la superficie del adsorbente.

Tabla 5.4 Parámetros de la isoterma de Redlich-Peterson para la adsorción de cobre y cinc en cascarilla de arroz.

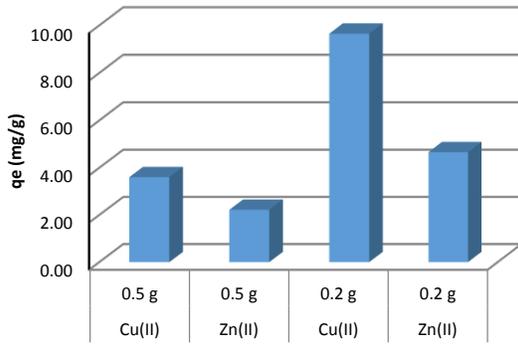
Ion Metálico	R^2	K_R (L/g)	a_R (L/mg)	b_R (-)
Cobre (II)	0.95	14.03	9.073	0.78
Cinc (II)	0.91	3.37	0.006	2.63

5.3 Adsorción de Cobre y Cinc de Mezclas Binarias

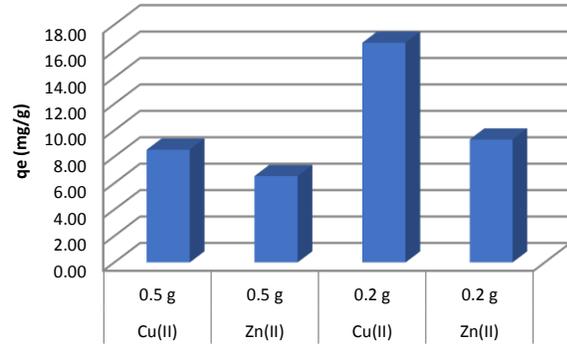
Para este estudio se usaron soluciones binarias de Cu^{2+} y Zn^{2+} de 50 mL, a diferentes concentraciones (20 y 40 mg/L) y a un pH inicial de 6. Las condiciones de trabajo fueron: masas de 0.2 y 0.5 g de bioadsorbente, velocidad de agitación de 250 rpm y tiempo de contacto de 2 horas. En la Tabla B.13 del Anexo B.3 se presentan los resultados obtenidos para cobre y cinc. Con los datos obtenidos de concentración de los iones en el equilibrio se calculó la capacidad de adsorción en el equilibrio q_e (en mg/g) utilizando la ecuación 4.1.

Según los gráficos de la Figura 5.9, los resultados de la capacidad de adsorción de cobre y cinc muestran que en las relaciones de concentración 1:1 (a y b) y masas de bioadsorbente de 0.2 g (gráficos a y b), se obtuvo la mejor capacidad de adsorción. Así también se observa que, en todos los casos, los iones Cu (II) son prioritariamente adsorbidos sobre los iones Zn (II), principalmente debido a la mayor afinidad de los iones Cu (II) por los grupos carboxílicos presentes en la cascarilla de arroz.

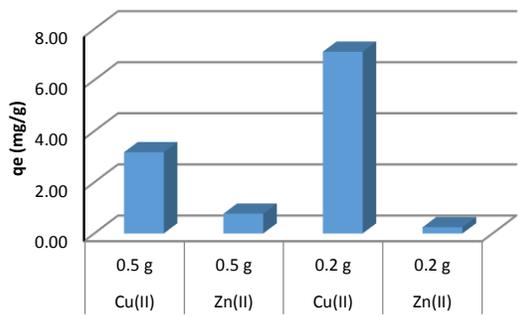
La mayor afinidad de los iones Cu se puede corroborar con los valores de b_F obtenidos del modelo de la isoterma de Freundlich (Tabla 5.2), el cual es tres veces mayor que el b_F encontrado para el equilibrio de adsorción de iones Zn.



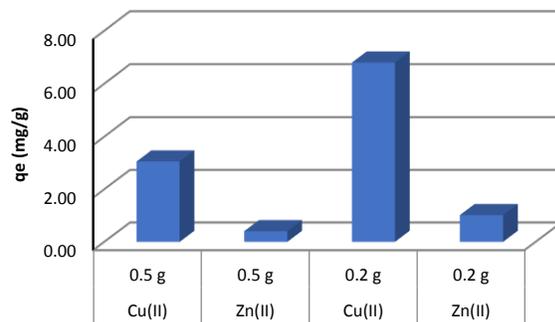
(a) Co: 20 mg/L (1:1)



(b) Co: 40 mg/L (1:1)



(c) Co: 20:40 mg/L (Cu:Zn)



(d) Co: 40:20 mg/L (Cu:Zn)

Figura 5.11 Adsorción binaria en cascarilla de arroz con mezclas de Cu y Zn en relación 1:1 (a y b) y relaciones 1:2 y 2:1 (c y d). (Cu:Zn)

En la Figura 5.10 se muestran los resultados experimentales de los porcentajes de remoción de soluciones binarias, a diferentes relaciones de concentración Cu:Zn y a diferente masa de adsorbente.

Los resultados presentados en los gráficos (a) y (b) de la Figura 5.10, donde la relación de concentración era 1:1, muestra que independientemente de la masa de adsorbente utilizada, el ion cobre es preferiblemente adsorbido que el ion cinc en la cascarilla de arroz, con porcentajes de remoción mayores al 78%.

Los resultados de la relación de concentración de iones 1:2 (Cu:Zn), presentado en el gráfico (c), se observa que el porcentaje de remoción de cinc se vio afectado incluso a pesar del doble de la presencia de sus iones en la solución, obteniendo porcentajes de remoción menores al 48%, siendo la menor remoción cuando se disminuyó la masa de adsorbente. Para el caso del cobre, los porcentajes de remoción fueron mayores al 74%, a pesar de que su concentración en la solución era la mitad de la concentración de cinc; obteniendo el mayor porcentaje de remoción (88%) al incrementar la masa de adsorbente.

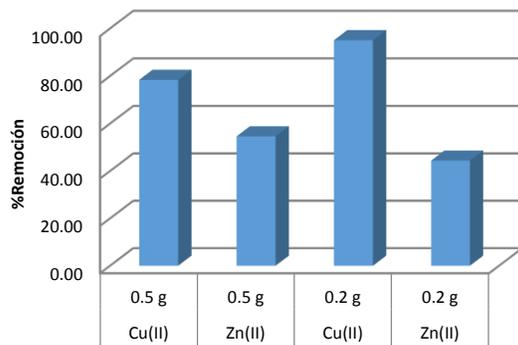
Por su parte, en la relación de concentración 2:1 (Cu:Zn) presentado en el gráfico (d) de la Figura 5.10, muestra porcentajes de remoción de cobre (II) de aproximadamente el 35%, obteniéndose la mayor remoción cuando se incrementó la masa de adsorbente. Mientras en el caso del cinc, se obtuvieron bajos porcentajes de remoción, menores al 10%.

La adsorción de cobre y cinc en la cascarilla de arroz se produce por el enlace entre el ion metálico con el grupo carboxilos presentes en el adsorbente. Esta adsorción está fuertemente ligada al pH inicial de la solución y por la afinidad que posee cada uno de los iones metálicos por los grupos funcionales (sitios activos) que están presentes en la cascarilla de arroz; es decir, los grupos carboxilos que forman parte de la celulosa, la lignina y la hemicelulosa.

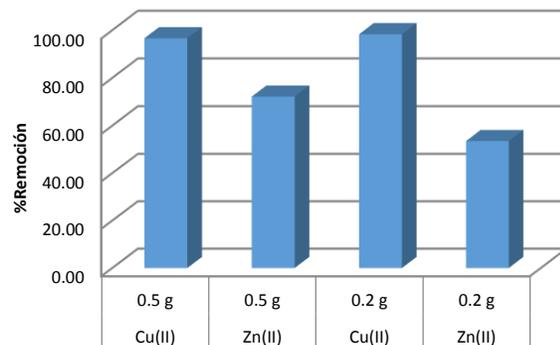
Los resultados permiten suponer que, durante el proceso de adsorción binaria del cobre-cinc, los iones cobre (II) ocupan, preferentemente, los sitios activos sobre la superficie del adsorbente formando multicapas y dejando muy pocos sitios activos para la adsorción de los iones cinc; e incluso desplazándolo de los sitios ocupados para su adsorción, debido a su mayor afinidad por los grupos funcionales presentes en la cascarilla de arroz.

El efecto que puede tener la presencia de iones cobre sobre los iones cinc durante el proceso de adsorción a partir de una solución binaria, también puede depender de las características de los iones metálicos. Según un estudio realizado por Mori *et al.* (2013), se comprobó que el cadmio tuvo un mayor efecto sobre la adsorción de cinc, en el sistema bimetálico (cinc-cadmio), debido a las diferencias del tamaño del radio iónico, lo cual permitía que los iones de Zn fueran desplazados de los sitios de adsorción por los iones de Cd.

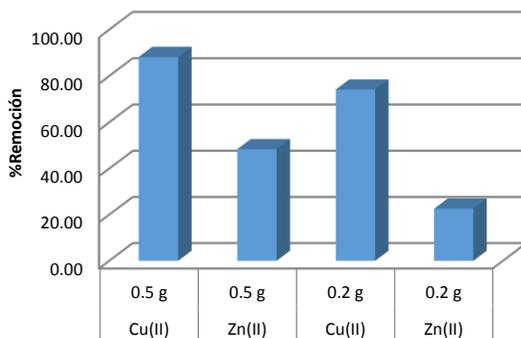
La presencia de iones cinc tiene poco efecto en la velocidad de adsorción de los iones de cobre en el adsorbente, así como en el porcentaje de remoción, debido a la mayor afinidad de los iones cobre por los sitios de adsorción. Similares resultados fueron obtenidos por Matus y Panlagua (2010) quienes encontraron que durante el proceso de adsorción de Cu y Zn en quitosana, a partir de soluciones binarias, se producían, simultáneamente, etapas de adsorción/desorción causadas por el desplazamiento de los iones Zn (II) por los iones Cu (II) en los sitios activos del adsorbente.



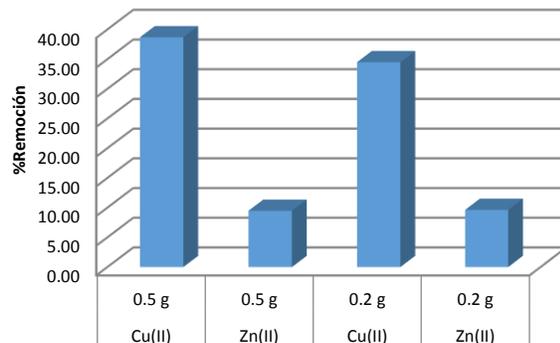
(a) Co: 20 mg/L (1:1)



(b) Co: 40 mg/L (1:1)



(c) Co: 20:40 mg/L (1:2)



(d) Co: 40:20 mg/L (2:1)

Figura 5.12 Porcentajes de remoción de Cu y Zn en cascarilla de arroz en mezclas binarias (Cu:Zn) en relación 1:1 (a y b) y relaciones 1:2 y 2:1 (c y d).

VI. CONCLUSIONES

En la determinación de las curvas de velocidad de adsorción de iones cobre y cinc utilizando cascarilla de arroz, la cinética de adsorción se vio mejor descrita por el modelo de pseudo-segundo orden para ambos iones, indicando que la etapa controlante en la velocidad de adsorción de los iones Cu y Zn es la reacción de adsorción sobre la superficie de la cascarilla de arroz y no la transferencia de masa.

El estudio del equilibrio de la adsorción de Cobre (II) y Cinc (II) en cascarilla de arroz, aplicado los modelos de las isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips y Redlich-Peterson, mostró que los datos experimentales de Cu fueron mejor descritos por el modelo de Sips y los datos experimentales de Zn fueron mejor ajustados al modelo de Freundlich, confirmando, para ambos casos, que la adsorción es heterogénea y se produce la formación de multicapas sobre la superficie de la cascarilla de arroz.

Así también, se determinó que la afinidad por los sitios activos de adsorción en el adsorbente y la capacidad máxima de adsorción de los iones metálicos en cascarilla de arroz sigue la secuencia $\text{Cu} > \text{Zn}$. Determinando una capacidad máxima de adsorción de 28.09 mg/g para el ion cobre (II) y de 5.11 mg/g para el ion cinc.

La adsorción de Cobre (II) y Cinc (II) en cascarilla de arroz a partir de soluciones binarias mostró que, independiente de la relación de concentración (Cu:Zn) y la masa de adsorbente usada (0.2 y 0.5 g), los iones Cu (II) son preferiblemente adsorbidos sobre los iones Zn (II), obteniendo los mayores porcentajes de remoción en todos los casos estudiados. Esto debido, principalmente, a la mayor afinidad de los iones Cu (II) por los grupos carboxílicos presentes en la cascarilla de arroz.

La utilización de cascarilla de arroz como bioadsorbente resultó ser efectiva para la remoción de ambos iones metálicos (Cu y Zn) en soluciones conteniendo un solo ion. Sin embargo, en soluciones binarias, la capacidad de adsorción se ve afectada por la competencia de ambos iones por los sitios activos del adsorbente.

VII. RECOMENDACIONES

Para estudios relacionados a la adsorción de metales pesados utilizando cascarilla de arroz se recomienda:

Realizar el proceso de adsorción a diferentes tiempos de contacto con el bioadsorbente, para determinar el tiempo óptimo de adsorción.

Determinar la cinética de adsorción a diferentes tamaños de bioadsorbente y concentración de iones, para establecer una relación entre tamaño de partícula y capacidad de adsorción.

Estudiar la dinámica de adsorción de cobre y cinc en columnas empacadas con cascarilla de arroz, considerando los siguientes parámetros: tamaños de partícula y diferentes velocidades de flujo, para garantizar su funcionamiento.

Evaluar sistemas de tratamiento para la desorción de Cu y Zn de cascarilla de arroz; o en su defecto, establecer la deposición de los residuos de cascarilla de arroz que contengan iones de cobre y cinc, de acuerdo con la “Ley General del Medio Ambiente y los Recursos Naturales” en el capítulo IV.

Aplicar la cascarilla de arroz en aguas de consumo humano o aguas residuales que contengan iones de cobre y cinc, según el Decreto Nacional Nicaragüense 21-2017a para los vertidos a la red de alcantarillado sanitario, para disminuir los niveles de concentración a un máximo permisible.

VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alvarez Barrantes, E. (2007). *Determinación de Isotermas de Adsorción de Hierro, Cobre y Zinc en Quitosana*. Universidad Nacional de Ingeniería, Managua, Nicaragua.

Álvarez, A., & Blanco, V. (2019). *Estudio de la Cinética y Equilibrio de Adsorción de Aluminio de Soluciones Acuosas usando Quitosano y Cascarilla de Arroz como Bioadsorbentes*. (Tesis de grado en ingeniero químico). Universidad Nacional de Ingeniería, Managua, Nicaragua.

Arcos, C., Macías, P., & Rodríguez, J. (2007). *La cascarilla de Arroz como Fuente de SiO₂* (Vol. 1). Revista Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia.

Atkins, P. (1998). *Isotermas de adsorción*. Obtenido de https://es.wikipedia.org/wiki/Isoterma_de_adsorci%C3%B3n

ATSDR. (Mayo de 2016). *Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades*. Obtenido de https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs60.html

Carbotecnia. (Marzo de 2020). *Cobre*. Obtenido de <https://www.carbotecnia.info/aprendizaje/quimica-del-agua/cobre-en-el-agua/>

Chavez, M., & Domine, M. (25 de octubre de 2013). *Lignina, estructura y aplicaciones*. Obtenido de Riunet.es: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/80767/Ch%C3%A1vez-Sifontes%3BDomine%20-%20LIGNINA%2C%20ESTRUCTURA%20Y%20APLICACIONES%3A%20M%3%89%20TODOS%20DE%20DESPOLIMERIZACI%C3%93N%20PARA%20LA....pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Codelco-Innovación. (Marzo de 2020). *Usos del Cobre*. (Codelco, Editor) Obtenido de https://www.codelco.com/ usos-del-cobre/prontus_codelco/2011-06-03/223706.html

Doria, M., Hormaza, A., & Suarez, D. (2011). *Cascarilla de arroz: material alternativo y de bajo costo para el tratamiento de aguas contaminadas con cromo (VI)* (Vol. 1). Gestion y Ambiente.

Elementos.org. (s.f.). Obtenido de Zinc: <https://elementos.org.es/zinc>

Facsa. (23 de Enero de 2017). *Metales Pesados*. Obtenido de <https://www.facsa.com/metales-pesados/>

- Figueroa, D., Moreno, A., & Hormaza, A. (12 de Diciembre de 2014). *Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz*. Obtenido de <http://www.scielo.org.co/pdf/rium/v14n26/v14n26a08.pdf>
- Figueroa, D., Moreno, A., & Hormaza, A. (12 de agosto de 2014). *Scielo.org*. Obtenido de *Equilibrio, termodinamica y modelos cineticos en la dsorcion de Rojo 40 sobre tuza de maiz*: <http://www.scielo.org.co/pdf/rium/v14n26/v14n26a08.pdf>
- Gondaf, Y., Boriky, D., Elkouali, M., Talbi, M., Moubarak, F., Salamat, A., & Ouzidan, F. (Octubre de 2018). Removal of copper (II) ions from aqueous solution by adsorption on activated carbon prepared from shell walnuts. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 9(10), 1,006-1,011. Obtenido de <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19297086/>
- Herrera, G., Hormaza, A., & Suarez, D. (21 de Junio de 2011). Cascarilla de arroz: material alternativo y de bajo costo para el tratamiento de aguas contaminadas con cromo (vi). *revistas.unal.edu.co*, 14(1), 73-84. Obtenido de <https://revistas.unal.edu.co/index.php/gestion/article/view/25428/39268>
- Krishnarao, R., Subrahmanyam, J., & Kumar, T. (2001). *Studies on the Formation of Black Particles in Rice Husk Silica Ash* (Vol. 1). Journal of the European Ceramic Society.
- Kumara, N., Hamdan, N., Iskandar, M., Tennakoon, K., & Ekanayake, P. (12 de January de 2014). Equilibrium Isotherm Studies of Adsorption of Pigments Extracted from Kuduk-kuduk (*Melastoma malabathricum* L.) Pulp onto TiO₂ Nanoparticles. *Hindawi Publishing*, 6. Obtenido de <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2014/468975/>
- Lenntech. (2020). *Cobre - Cu. Propiedades Químicas del Cobre - Efectos del Cobre sobre la Salud - Efectos del Cobre sobre el Medio Ambiente*. Obtenido de <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/cu.htm#Nombre>
- Lenntech BV. (Marzo de 2001). *Cobre - Cu*. Obtenido de <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/cu.htm#Nombre>
- Linea Verde. (2018). *Contaminación por metales pesados*. Obtenido de <http://www.lineaverdehuelva.com/lv/consejos-ambientales/contaminantes/Contaminacion-por-metales-pesados.asp#>
- Llanos, O., Navarro, A., Jamarillo, C., & Rodriguez, L. (30 de noviembre de 2016). *La cascarilla de arroz como una alternativa en procesos de descontaminación*. Obtenido de [scielo.org.co](http://www.scielo.org.co): http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1909-04552016000200013

- Manzanares, P., & Martin, C. (1994). *inis.iaea.org*. Obtenido de Biomasa Lignocelulosica:
https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/38/094/38094291.pdf
- Matus, I., & Panlagua, L. (2010). *Estudio de la Cinética de Adsorción de Dos Iones Metálicos en Quitosana*. Universidad Nacional de Ingeniería, Managua, Nicaragua.
- Mori, M., Maldonado, G., Guzman, E., Eyras, C., Bernardelli, C., Viera, M., & Donati, E. (2013). Estudio cinetico e isotermico de la biosorcion de zinc(II) y cadmio(II) para un sistema monometalico-bimetalico por *Undaria pinnatifida* SP. *Revista Peruana Ingenieria Quimica*, 39-46. Obtenido de <https://ri.conicet.gov.ar/handle/11336/4320>
- NTIS. (Marzo de 2016). *Resúmenes de Salud Pública - Cinc (Zinc)*. Obtenido de https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs60.html
- Orihuela, E. (2015). Tesis Doctoral. *Adsorción de disoluciones acuosas: isothermas de absorción y coeficientes de difusión*. Madrid, España. Obtenido de <https://eprints.ucm.es/52719/1/5309859314.pdf>
- Paéz, O., Ríos, A., Jaramilo, C., & Rodríguez, L. (2016). *La Cascarilla de Arroz como una Alternativa en Procesos de Descontaminación* (Vol. 11). Producción + Limpia.
- Parada, R. (Ed.). (18 de diciembre de 2020). *Lifeder.com*. Obtenido de Hemicelulosa:clasificación, estructura, biosíntesis, funciones: <https://www.lifeder.com/hemicelulosa/>
- Sala, F., Andreu, V., & Salas, J. (9 de Junio de 2010). *Biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho*. Obtenido de <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3235861>
- Tapia, P., Pavez, O., Santander, M., & Sepúlveda, B. (2017). Remoción de Iones Cobre con Sorbentes Orgánicos. *Holos*, 8, 42-55. Obtenido de <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=481554853005>
- Valverde, A., Sarria, B., & Monteagudo, J. (2007). *Análisis Comparativo de las Características Físicoquímicas de la Cascarilla de Arroz* (Vol. 5). Scientia et Technica.
- Vigo. (22 de Marzo de 2017). *Faro de Vigo*. Obtenido de https://www.farodevigo.es/especiales/dia-mundial-agua-2017/2017/03/medir-reducir-presencia-metales-pesados-agua-n1248_2_36323.html

Zhu, C., Wang, L., & Chen, W. (2009). Removal of Cu(II) from aqueous solution by agricultural by-product: peanut hull. *Journal of Hazardous Materials*, 739-746. Obtenido de <http://europemc.org/article/med/19297086>

ANEXOS

A.1 Lista de Materiales, Cristalería y Equipos de Laboratorio

En las tablas siguientes se enlistan los Materiales, cristalería y equipos a utilizar en la fase experimental.

Tabla A.1: Lista de materiales de laboratorio y cristalería

No	Materiales	Capacidad
1	Balón Volumétrico	100 ml ,50 ml
2	Beaker	50,100 ml
3	Embudo de vidrio	-
4	Espátula	-
5	Matraz Erlenmeyer	200,250 ml
6	Papel filtro	-
7	Pipeta	50-20-2
8	Tamices	0.22-0.45 mm y >0.22mm

Tabla A.2: Lista de equipo de laboratorio

No	Descripción	Modelo y Marca
1	Agitador Rotatorio o Skaker	Ceramag Midi IKA
2	Balanza Analítica	Sartorius
3	Espectrofotómetro de Absorción Atómica	GBC AAS 932 Plus
4	pH-metro	Orión Mod.410 A
5	Procesador de alimentos	Oster-3200

A.2 Determinación de pH (Código 10301).

a. Equipo, materiales y reactivos

Tabla A.3 Equipo, materiales y reactivos.

Equipo y Materiales	Reactivos
Medidor de pH	Agua destilada
Electrodo de referencia de potencial constante	
Electrodo de vidrio	Solución buffer
Termómetro o sensor de temperatura	
Agitador magnético	

b. Procedimientos.

b.1 Calibrar el equipo

Para ello se debe seguir las instrucciones del medidor de pH. En la calibración se usan como mínimo dos de las soluciones buffer, cuyos valores de pH deben cubrir el rango de pH esperado por la muestra a medir.

Llevar los buffers y la muestra a la misma temperatura. (Si el equipo lo permite utilizar compensación de temperatura). El valor correspondiente de pH de los buffers debe ser corregido a la temperatura de los mismos.

b.2 Medida.

Medir el pH de la muestra indicando la temperatura de la misma. Realizar la medida con una agitación moderada para minimizar la entrada de dióxido de carbono y suficiente como para homogeneizar la muestra.

Una vez finalizada la medida enjuagar y secar suavemente los electrodos y proceder a ubicarlos en la solución de preserva de los mismos.

A.3 Determinación de Cu y Zn por Espectrometría de Absorción Atómica

La determinación de las concentraciones de Cu y Zn en la solución, se realizaron con un Espectrofotómetro de Absorción Atómica marca GBC, modelo AAS 932, con llama (Figura A.1).



Figura A.1 Equipo de Absorción Atómica con llama.

1. Discusión General

1.1 Principio:

La luz, a la longitud de onda a la resonancia es enfocada sobre la llama, que contiene átomo al estado fundamental. La intensidad inicial de la luz es disminuida en una cantidad determinada por la concentración de los átomos en la llama. Luego la luz es dirigida sobre el detector donde se mide la intensidad disminuida.

La absorbancia es el término más conveniente para caracterizar la absorción de la luz, pues guarda relación lineal con la concentración. Cuando la absorbancia de solución patrón conteniendo concentraciones conocidas del analito se miden y se grafican los resultados de la absorbancia con respecto a la concentración, se establece una relación de calibración. Posteriormente se puede medir la absorbancia de soluciones de concentración desconocida y su concentración directamente de la curva de calibración.

1.2 Interferencias:

Las interferencias dependerán del tipo de metal que se está analizando, estas pueden cambiar las respuestas del análisis produciendo un error o a veces es por causa de otro metal presente en la muestra.

1.3 Aparatos y materiales

- a) Equipo de adsorción atómica marca GBC, modelo 932 Plus.
- b) Balones de 50 ml, que contendrán las muestras a analizar y los estándares.

1.4 Reactivos

- a) Agua desionizada.
- b) 1000 mg/L Cu⁺: solución estándar de nitrato de cobre.
- c) 1000 mg/L Zn⁺: solución estándar de óxido de cinc.

Todas las soluciones serán preparadas con mucho cuidado, utilizando los equipos y utensilios de laboratorio adecuado y lavados con ácidos, minerales y agua desionizada, para evitar la contaminación de los materiales y la alteración de los resultados que se pretenden obtener.

1.5 Procedimiento

Para cada análisis se deben cumplir con las condiciones de operación que se presenta en la Tabla A.1.

Tabla A.1: Condiciones de operación para la determinación de metales.

Elemento	Cobre	Cinc
Línea principal	324.7 nm	213.9 nm
Sensibilidad	0.025 µg/ml	0.01 µg/ml
Paso de Banda	0.2 – 0.5 nm	0.2 – 0.5 nm
Aire/C ₂ H ₂	Estequiométrica	Estequiométrica
C ₂ H ₂ : SP9	19-22	19 – 22
Corriente de lámpara	3.0 mA	10.0 mA
Líneas Alternas	327.4 nm (2X less)	307.6 nm (4000X less)
	317.9 nm (4X less)	
	222.6 nm (20X less)	

ANEXO B.1. Cinética de Adsorción de Cobre y Cinc de soluciones conteniendo un solo ion.

Tabla B.1: Datos experimentales de la cinética de adsorción de cobre en cascarilla de arroz, bajo las siguientes condiciones de trabajo: volumen de la solución 1000 mL; concentración inicial 50 mg/L; velocidad de agitación 250 rpm; masa de adsorbente 2.0 g; pH 6; tamaño de partícula ~0.45 mm y tiempo de contacto 6 horas.

No.	t, min	pH exp	Concentración de cobre a un tiempo t (mg/L)	Capacidad de adsorción (mg/g)	Pseudo primer orden		Pseudo segundo orden
			Concentración, exp	qt, mg/g	qe-qt	log(qe-qt)	t/qt
1	0	6.11	48.64	0.00	24.32	1.39	0.00
2	2	6.00	37.73	5.46	18.87	1.28	0.37
3	5	5.98	42.34	3.15	21.17	1.33	1.59
4	10	6.00	37.15	5.75	18.57	1.27	1.74
5	15	5.93	33.34	7.65	16.67	1.22	1.96
6	20	5.92	33.99	7.33	17.00	1.23	2.73
7	25	5.93	36.22	6.21	18.11	1.26	4.03
8	30	5.90	33.26	7.69	16.63	1.22	3.90
9	45	5.82	39.16	4.74	19.58	1.29	9.49
10	60	5.84	29.18	9.73	14.59	1.16	6.17
11	90	5.81	30.40	9.12	15.20	1.18	9.87
12	120	5.87	29.05	9.80	14.53	1.16	12.25
13	180	5.82	20.63	14.01	10.31	1.01	12.85
14	240	5.84	15.38	16.63	7.69	0.89	14.43
15	300	5.86	29.29	9.67	14.65	1.17	31.01
16	360	5.82	31.50	8.57	15.75	1.20	42.01
		qe	0.00	24.32			

Tabla B.2: Datos experimentales de la cinética de adsorción de cobre en cascarilla de arroz, bajo las siguientes condiciones de trabajo: volumen de la solución 1000 mL; concentración inicial 20 mg/L; velocidad de agitación de 250 rpm; masa de adsorbente 2.0 g; pH 6; tamaño de partícula ~0.45 mm y tiempo de contacto 6 horas.

No	t, min	pH exp	Concentración de cobre a un tiempo t (mg/L)	Capacidad de adsorción (mg/g)	Pseudo primer orden		Pseudo segundo orden
			Concentración, exp	qt, mg/g	qe-qt	log(qe-qt)	qt, mg/g
1	0	6.22	20.00	0.00	10.00	1.00	0.00
2	2	6.30	3.15	8.43	1.57	0.20	0.24
3	5	6.32	3.32	8.34	1.66	0.22	0.60
4	10	6.40	3.12	8.44	1.56	0.19	1.18
5	15	6.38	3.12	8.44	1.56	0.19	1.78
6	20	6.42	2.59	8.71	1.29	0.11	2.30
7	25	6.40	2.84	8.58	1.42	0.15	2.91
8	30	6.39	3.01	8.49	1.51	0.18	3.53
9	45	6.35	3.62	8.19	1.81	0.26	5.49
10	60	6.34	3.52	8.24	1.76	0.25	7.28
11	90	6.26	2.65	8.67	1.33	0.12	10.38
12	120	6.14	1.85	9.08	0.93	-0.03	13.22
13	180	6.02	2.11	8.94	1.06	0.02	20.13
14	240	6.01	0.85	9.58	0.42	-0.37	25.06
15	300	6.02	2.19	8.91	1.09	0.04	33.68
16	360	6.03	0.88	9.56	0.44	-0.36	37.65
		qe	0.00	10.00			

Tabla B.3: Datos experimentales de la cinética de adsorción de cobre en cascarilla de arroz, bajo las siguientes condiciones de trabajo: volumen de la solución 1000 mL; concentración inicial 20 mg/L; velocidad de agitación 250 rpm; masa de adsorbente 5.0 g; pH 6; tamaño de partícula ~0.45 mm y tiempo de contacto 6 horas.

No	t, min	pH exp	Concentración de cobre a un tiempo t (mg/L)	Capacidad de adsorción (mg/g)	Pseudo primer orden		Pseudo segundo orden
			Concentración, exp	qt, mg/g	qe-qt	log(qe-qt)	qe-qt
1	0	6.15	20.00	0.00	4.00	0.60	0.00
2	2	6.19	1.09	3.78	0.22	-0.66	0.53
3	5	6.18	1.23	3.75	0.25	-0.61	1.33
4	10	6.19	1.34	3.73	0.27	-0.57	2.68
5	15	6.28	1.42	3.72	0.28	-0.55	4.04
6	20	6.27	1.82	3.64	0.36	-0.44	5.50
7	25	6.26	2.40	3.52	0.48	-0.32	7.10
8	30	6.23	2.81	3.44	0.56	-0.25	8.72
9	45	6.22	3.91	3.22	0.78	-0.11	13.99
10	60	6.18	4.36	3.13	0.87	-0.06	19.18
11	90	6.11	4.91	3.02	0.98	-0.01	29.82
12	120	6.08	4.49	3.10	0.90	-0.05	38.68
13	180	6.08	3.55	3.29	0.71	-0.15	54.71
14	240	6.04	3.12	3.38	0.62	-0.21	71.08
15	300	6.09	2.59	3.48	0.52	-0.29	86.15
16	360	6.07	2.34	3.53	0.47	-0.33	101.90
		qe	0.00	4.00			

Tabla B.4: Datos experimentales de la cinética de adsorción de cobre en cascarilla de arroz, bajo las siguientes condiciones de trabajo: volumen de la solución 1000 mL; concentración inicial 50 mg/L; velocidad de agitación 250 rpm; masa de adsorbente 5.0 g; pH 6; tamaño de partícula ~0.45 mm y tiempo de contacto 6 horas.

No	t, min	pH exp	Concentración de cobre a un tiempo t (mg/L)	Capacidad de adsorción (mg/g)	Pseudo primer orden		Pseudo segundo orden
			Concentración, exp	qt, mg/g	qe-qt	log(qe-qt)	t/qt
1	0	6.35	52.95	0.00	10.59	1.02	0.00
2	2	6.29	19.47	6.70	3.89	0.59	0.30
3	5	6.41	20.27	6.54	4.05	0.61	0.76
4	10	6.43	8.78	8.83	1.76	0.24	1.13
5	15	6.47	8.27	8.94	1.65	0.22	1.68
6	20	6.45	9.65	8.66	1.93	0.29	2.31
7	25	6.46	9.40	8.71	1.88	0.27	2.87
8	30	6.44	9.49	8.69	1.90	0.28	3.45
9	45	6.42	7.99	8.99	1.60	0.20	5.00
10	60	6.32	7.19	9.15	1.44	0.16	6.56
11	90	6.24	7.59	9.07	1.52	0.18	9.92
12	120	6.21	9.48	8.69	1.90	0.28	13.80
13	180	6.15	9.30	8.73	1.86	0.27	20.62
14	240	6.12	7.18	9.15	1.44	0.16	26.22
15	300	6.11	7.65	9.06	1.53	0.18	33.11
16	360	6.15	6.85	9.22	1.37	0.14	39.05
		qe	0.00	10.59			

Tabla B.5: Datos experimentales de la cinética de adsorción de cinc en cascarilla de arroz, bajo las siguientes condiciones de trabajo: volumen de la solución 1000 mL; concentración inicial 20 mg/L; velocidad de agitación 250 rpm; masa de adsorbente 5.0 g; pH 6; tamaño de partícula ~0.45 mm y tiempo de contacto 6 horas.

No.	t, min	pH exp	Concentración de cinc a un tiempo t (mg/L)	Capacidad de adsorción (mg/g)	Pseudo primer orden		Pseudo segundo orden
			Concentración, exp	qt, mg/g	qe-qt	log(qe-qt)	t/qt
1	0	6.23	22.18	0.00	4.44	0.65	0.00
2	2	6.15	8.83	2.67	1.77	0.25	0.75
3	5	6.03	8.34	2.77	1.67	0.22	1.81
4	10	5.96	7.41	2.95	1.48	0.17	3.38
5	15	5.95	7.32	2.97	1.46	0.17	5.04
6	20	5.97	7.17	3.00	1.43	0.16	6.66
7	25	5.98	7.35	2.97	1.47	0.17	8.43
8	30	6.02	6.57	3.12	1.31	0.12	9.61
9	45	6.04	7.22	2.99	1.44	0.16	15.04
10	60	6.03	6.64	3.11	1.33	0.12	19.30
11	90	6.01	6.28	3.18	1.26	0.10	28.29
12	120	5.88	6.29	3.18	1.26	0.10	37.75
13	180	5.82	6.18	3.20	1.24	0.09	56.25
14	240	5.82	5.77	3.28	1.15	0.06	73.10
15	300	5.83	5.66	3.31	1.13	0.05	90.75
16	360	5.82	5.83	3.27	1.17	0.07	110.06
		qe	0.00	4.44			

Tabla B.6: Datos experimentales de la cinética de adsorción de cinc en cascarilla de arroz, bajo las siguientes condiciones de trabajo: volumen de la solución 1000 mL; concentración inicial 20 mg/L; velocidad de agitación 250 rpm; masa de adsorbente 2.0 g; pH 6; tamaño de partícula ~0.45 mm y tiempo de contacto 6 horas.

No.	t, min	pH exp	Concentración de cinc a un tiempo t (mg/L)	Capacidad de adsorción (mg/g)	Pseudo primer orden		Pseudo segundo orden
			Concentración, exp	qt, mg/g	qe-qt	log(qe-qt)	t/qt
1	0	6.35	20.52	0.00	10.26	1.01	0.00
2	2	6.45	8.00	6.26	4.00	0.60	0.32
3	5	6.49	8.10	6.21	4.05	0.61	0.81
4	10	6.56	7.81	6.35	3.91	0.59	1.57
5	15	6.63	7.27	6.62	3.64	0.56	2.27
6	20	6.70	7.36	6.58	3.68	0.57	3.04
7	25	6.70	8.01	6.25	4.01	0.60	4.00
8	30	6.85	7.88	6.32	3.94	0.60	4.75
9	45	6.91	8.61	5.95	4.30	0.63	7.56
10	60	6.90	8.14	6.19	4.07	0.61	9.70
11	90	6.92	8.21	6.15	4.10	0.61	14.62
12	120	7.00	7.72	6.40	3.86	0.59	18.76
13	180	7.01	8.48	6.02	4.24	0.63	29.92
14	240	7.21	8.47	6.02	4.24	0.63	39.86
15	300	7.17	8.74	5.89	4.37	0.64	50.95
16	360	7.12	8.74	5.89	4.37	0.64	61.13
		qe	0.00	10.26			

Tabla B.7: Datos experimentales de la cinética de adsorción de cinc en cascarilla de arroz, bajo las siguientes condiciones de trabajo: volumen de la solución 1000 mL; concentración inicial 50 mg/L; velocidad de agitación 250 rpm; masa de adsorbente 2.0 g; pH 6; tamaño de partícula ~0.45 mm y tiempo de contacto 6 horas.

No.	t, min	pH exp	Concentración de cinc a un tiempo t (mg/L)	Capacidad de adsorción (mg/g)	Pseudo primer orden		Pseudo segundo orden
			Concentración, exp	qt, mg/g	qe-qt	log(qe-qt)	t/qt
1	0	6.24	55.81	0.00	27.91	1.45	0.00
2	2	6.26	33.94	10.94	16.97	1.23	0.18
3	5	6.21	30.50	12.66	15.25	1.18	0.40
4	10	6.20	34.73	10.54	17.37	1.24	0.95
5	15	6.20	27.96	13.93	13.98	1.15	1.08
6	20	6.19	32.12	11.85	16.06	1.21	1.69
7	25	6.19	28.79	13.51	14.39	1.16	1.85
8	30	6.20	28.36	13.73	14.18	1.15	2.19
9	45	6.23	31.22	12.29	15.61	1.19	3.66
10	60	6.41	27.09	14.36	13.55	1.13	4.18
11	90	6.47	32.52	11.65	16.26	1.21	7.73
12	120	6.60	29.40	13.20	14.70	1.17	9.09
13	180	6.65	28.49	13.66	14.24	1.15	13.18
14	240	6.68	27.54	14.14	13.77	1.14	16.98
15	300	6.71	26.37	14.72	13.19	1.12	20.38
16	360	6.72	28.98	13.42	14.49	1.16	26.83
		qe	0.00	27.91			

Tabla B.8: Datos experimentales de la cinética de adsorción de cinc en cascarilla de arroz, bajo las siguientes condiciones de trabajo: volumen de la solución 1000 mL; concentración inicial 50 mg/L; velocidad de agitación 250 rpm; masa de adsorbente 5.0 g; pH 6; tamaño de partícula ~0.45 mm y tiempo de contacto 6 horas.

No	t, min	pH	Concentración, mg/L	qt, mg/g	qe-qt	log(qe-qt)	t/qt
1	0	6.14	54.80	0	10.96	1.04	0
2	2	6.37	33.09	4.34	6.62	0.82	0.46
3	5	6.46	31.45	4.67	6.29	0.80	1.07
4	10	6.40	31.33	4.70	6.27	0.80	2.13
5	15	6.41	31.00	4.76	6.20	0.79	3.15
6	20	6.39	27.82	5.40	5.56	0.75	3.71
7	25	6.39	32.18	4.52	6.44	0.81	5.53
8	30	6.38	33.06	4.35	6.61	0.82	6.90
9	45	6.35	32.28	4.51	6.46	0.81	9.99
10	60	6.47	32.96	4.37	6.59	0.82	13.73
11	90	6.59	32.83	4.39	6.57	0.82	20.48
12	120	6.74	33.44	4.27	6.69	0.83	28.09
13	180	6.99	30.75	4.81	6.15	0.79	37.43
14	240	7.12	29.18	5.13	5.84	0.77	46.83
15	300	7.10	27.77	5.41	5.55	0.74	55.50
16	360	7.18	27.90	5.38	5.58	0.75	66.91
		qe	0.00	10.96			

ANEXO B.2. Determinación de las Isotermas de Adsorción de Cobre y Cinc

Tabla B.9 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de cobre en cascarilla de arroz bajo las siguientes condiciones de trabajo: pH 6, masa de bioadsorbente de 0.25 g, un volumen de solución de 50 mL y a un tiempo de contacto de 2 horas.

Concentración inicial (mg/L)	Concentración en el equilibrio, (mg/L) Prueba 1	Concentración en el equilibrio (mg/L) Prueba 1	Promedio de la Concentración en el equilibrio, (mg/L)
5.20	0.34	0.40	0.37
8.64	0.97	1.00	0.98
22.67	1.82	1.75	1.78
47.76	1.92	2.03	1.97
95.22	14.96	14.62	14.79

Tabla B.10 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de cinc en cascarilla de arroz bajo las siguientes condiciones de trabajo: pH 6, masa de bioadsorbente de 0.25 g, un volumen de solución de 50 mL y a un tiempo de contacto de 2 horas.

Concentración inicial (mg/L)	Concentración en el equilibrio (mg/L) Prueba 1	Concentración en el equilibrio (mg/L) Prueba 2	Promedio de la Concentración en el equilibrio (mg/L)
5.09	0.32	0.28	0.30
10.54	2.09	1.71	1.90
27.00	13.12	13.65	13.38
51.15	33.44	34.71	34.07
93.63	77.93	76.65	77.29
235.76	208.34	212.44	210.39

Tabla B.11 Aplicación de la ecuación linealizada de las isothermas de Langmuir y Freundlich a los datos experimentales del equilibrio de adsorción de ion cobre (II) usando cascarilla de arroz a pH 6.

Concentración en el equilibrio (mg/L)	Capacidad de adsorción, q_e (mg/g)	Isotherma de Freundlich		Isotherma de Langmuir
		Log C_{eq}	Log q_e	C_{eq}/q_e
0.37	0.97	-0.43	-0.02	0.38
0.98	1.53	-0.01	0.19	0.64
1.78	4.18	0.25	0.62	0.43
1.97	9.16	0.30	0.96	0.22
14.79	16.09	1.17	1.21	0.92

Tabla B.12 Aplicación de la ecuación linealizada de las isothermas de Langmuir y Freundlich a los datos experimentales del equilibrio de adsorción de ion cinc (II) usando cascarilla de arroz a pH 6.

Concentración en el equilibrio (mg/L)	Capacidad de adsorción, q_e (mg/g)	Isotherma de Freundlich		Isotherma de Langmuir
		Log C_{eq}	Log q_e	C_{eq}/q_e
0.30	0.96	-0.52	-0.02	0.31
1.90	1.73	0.28	0.24	1.10
13.38	2.72	1.13	0.44	4.92
34.07	3.42	1.53	0.53	9.98
77.29	3.27	1.89	0.51	23.64
210.39	5.08	2.32	0.71	41.46

ANEXO B.3. Adsorción de Cobre y Cinc de Mezclas Binarias

Tabla B.13 Datos experimentales de la adsorción de cobre y cinc de soluciones binarias. Volumen de muestra 50 mL, concentraciones (20 y 40 mg/L), pH inicial 6, masas de 0.2 y 0.5 g de bioadsorbente, 50 mL de la solución binaria de cobre (II) y cinc (II), velocidad de agitación de 250 rpm, tiempo de contacto de 2 horas.

Cobre (II)

Relación Cu:Zn	Conc. mg/L	masa, g	pH _i	Co Cu(II) mg/L	Ce1, mg/L	Ce2, mg/L	Ceq Cu(II) mg/L	qe Cu(II) mg/g	%Remoción Cu(II)
1:1	20	0.50	6.10	22.97	7.00	2.92	4.96	3.60	78.40
1:1	20	0.20	6.10	20.31	1.01	0.98	1.00	9.65	95.08
1:1	40	0.50	6.05	44.16	1.27	1.71	1.49	8.53	96.63
1:1	40	0.20	6.06	33.84	0.61	0.54	0.57	16.63	98.31
1:2	20:40	0.50	6.20	18.00	0.62	3.63	2.12	3.18	88.22
1:2	20:40	0.20	6.01	19.18	1.63	8.28	4.96	7.11	74.16
2:1	40:20	0.50	6.10	39.52	25.73	22.75	24.24	3.06	38.67
2:1	40:20	0.20	6.02	39.43	23.58	28.08	25.83	6.80	34.49

Cinc (II)

Relacion Cu:Zn	C, mg/L	m, g	pH _i	Co Zn(II) mg/L	Ce1, mg/L	Ce2, mg/L	Ce, prom	qe Zn(II) mg/g	%Remoción Zn(II)
1:1	20	0.50	6.10	20.27	6.33	12.06	9.19	2.22	54.64
1:1	20	0.20	6.10	20.97	11.76	11.55	11.65	4.66	44.42
1:1	40	0.50	6.05	45.31	13.04	12.18	12.61	6.54	72.17
1:1	40	0.20	6.06	34.78	10.72	21.58	16.15	9.31	53.56
1:2	20:40	0.50	6.20	40.41	11.74	29.95	20.84	3.91	48.42
1:2	20:40	0.20	6.01	42.04	32.53	53.57	32.53	4.76	22.62
2:1	40:20	0.50	6.10	21.40	19.46	19.28	19.37	0.41	9.47
2:1	40:20	0.20	6.02	21.20	18.67	19.65	19.16	1.02	9.62