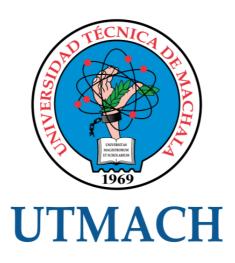


UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

CINÉTICA DE BIOSORCIÓN DE PLOMO Y ARSÉNICO EN CARBÓN ACTIVADO PROVENIENTE DE LA CASCARILLA DE ARROZ.

MATAMOROS MORALES MIGUEL ALEJANDRO

MACHALA 2016



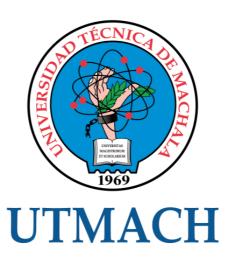
UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

CINÉTICA DE BIOSORCIÓN DE PLOMO Y ARSÉNICO EN CARBÓN ACTIVADO PROVENIENTE DE LA CASCARILLA DE ARROZ.

MATAMOROS MORALES MIGUEL ALEJANDRO

MACHALA 2016



UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

TRABAJO DE TITULACIÓN TRABAJO EXPERIMENTAL

CINÉTICA DE BIOSORCIÓN DE PLOMO Y ARSÉNICO EN CARBÓN ACTIVADO PROVENIENTE DE LA CASCARILLA DE ARROZ.

MATAMOROS MORALES MIGUEL ALEJANDRO INGENIERO QUÍMICO

PEREIRA GUANUCHE FREDDY ALBERTO

Machala, 18 de octubre de 2016

MACHALA 2016

Nota de aceptación:

Quienes suscriben PEREIRA GUANUCHE FREDDY ALBERTO, MORALES AUZ JAIME ROBERTO, CEDEÑO SARES LUIS ALBERTO y ESPINOZA RAMON WASHINGTON OMAR, en nuestra condición de evaluadores del trabajo de titulación denominado CINÉTICA DE BIOSORCIÓN DE PLOMO Y ARSÉNICO EN CARBÓN ACTIVADO PROVENIENTE DE LA CASCARILLA DE ARROZ., hacemos constar que luego de haber revisado el manuscrito del precitado trabajo, consideramos que reúne las condiciones académicas para continuar con la fase de evaluación correspondiente.

PEREIRA GUANUCHE FREDDY ALBERTO 0702078825

TUTOR

C1/2/201

MORALES AUZ JAIME ROBERTO

0701132904

ESPECIALISTA 1

CEDEÑO SALBERTO

003171314 ESPECIALISTA 2

ESPINOZARAMON WASHINGTON OMAR

0704015353 ESPECIALISTA 3

MADRID CELI BRAULIO ABSALON 0704637396

ESPECIALISTA SUPLENTE

Machala, 18 de octubre de 2016



Urkund Analysis Result

Analysed Document: MATAMOROS MORALES MIGUEL ALEJANDRO.pdf (D21649881)

Submitted: 2016-09-07 21:16:00

Submitted By: jmorales@utmachala.edu.ec

Significance: 0 %

Sources included in the report:

Instances where selected sources appear:

0

CLÁUSULA DE CESIÓN DE DERECHO DE PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO DIGITAL INSTITUCIONAL

El que suscribe, MATAMOROS MORALES MIGUEL ALEJANDRO, en calidad de autor del siguiente trabajo escrito titulado CINÉTICA DE BIOSORCIÓN DE PLOMO Y ARSÉNICO EN CARBÓN ACTIVADO PROVENIENTE DE LA CASCARILLA DE ARROZ., otorga a la Universidad Técnica de Machala, de forma gratuita y no exclusiva, los derechos de reproducción, distribución y comunicación pública de la obra, que constituye un trabajo de autoría propia, sobre la cual tiene potestad para otorgar los derechos contenidos en esta licencia.

El autor declara que el contenido que se publicará es de carácter académico y se enmarca en las dispociones definidas por la Universidad Técnica de Machala.

Se autoriza a transformar la obra, únicamente cuando sea necesario, y a realizar las adaptaciones pertinentes para permitir su preservación, distribución y publicación en el Repositorio Digital Institucional de la Universidad Técnica de Machala.

El autor como garante de la autoría de la obra y en relación a la misma, declara que la universidad se encuentra libre de todo tipo de responsabilidad sobre el contenido de la obra y que él asume la responsabilidad frente a cualquier reclamo o demanda por parte de terceros de manera exclusiva.

A ceptando esta licencia, se cede a la Universidad Técnica de Machala el derecho exclusivo de archivar, reproducir, convertir, comunicar y/ o distribuir la obra mundialmente en formato electrónico y digital a través de su Repositorio Digital Institucional, siempre y cuando no se lo haga para obtener beneficio económico.

Machala, 18 de octubre de 2016

MATAMOROS MORALES MIGUEL ALEJANDRO 0706026929

DEDICATORIA

El presente trabajo primeramente se lo quiero dedicar a Dios y la Virgen María, a mis angelitos María del Cisne, Bélgica, Pepe, Kike y German que desde el cielo han sido mis guías, y protectores en mi trayecto de vida.

A los seres que me dieron su aliento de vida mi madre Lucette Antonia Morales Pacheco y mi padre Miguel Alejandro Matamoros Riofrío por haberme apoyado incondicionalmente, creer en mí, ser amigos, consejeros, por ser motor fundamental en mi vida; y por compartir sus conocimientos que me sirvieron en mi vida profesional, a mi bebé hermana Dulce María Matamoros Morales por siempre estar a mi lado con sus bromas y ocurrencias y a mi familia, amigos en general.

Miguel Alejandro Matamoros Morales

AGRADECIMIENTOS

Primeramente quiero agradecer a Dios todo poderoso que me bendijo y me lleno de energías para poder realizar este trabajo de investigación.

A mis queridos padres ya que ellos son mis ejemplos a seguir por sus concejos alentadores los cuales me sirvieron para fortalecerme tanto en mi niñez, adolescencia y adultez.

A mis queridos docentes que conocí a lo largo de toda mi vida escolar, ya que ellos me impartieron sus conocimientos que me sirvieron para mi educación como profesional.

A mi Tutor el Dr. Freddy Pereira Guanuche por guiarme en mi trabajo de investigación; así mismo a los Docentes Ing. Luis A. Cedeño, Dr. Patricio Reyes, Ing. Humberto Ayala, Ing. Oscar Reyes, Dr. Hugo Romero, Ing. Byron Lapo pilares fundamentales para el desarrollo de mi proyecto.

A mi querida Universidad Técnica de Machala que me dejo grandes recuerdos en especial la Unidad Académica de Ciencias Químicas y de la Salud en donde me desempeñe gratamente como un alumno mas con ganas de salir adelante y obtener grandes oportunidades en el mundo laboral.

Y a aquellas personas que me ayudaron en todo momento y estuvieron en las buenas y en las malas conmigo de verdad muchas gracias.

Miguel Alejandro Matamoros Morales

RESUMEN

CINÉTICA DE BIOSORCIÓN DE PLOMO Y ARSÉNICO EN CARBÓN ACTIVADO PROVENIENTE DE LA CASCARILLA DE ARROZ

Autor:

Miguel Alejandro Matamoros Morales

Tutor:

Dr. Freddy Alberto Pereira Guanuche Mg.EF.

En este trabajo de investigación se realizó un estudio de la cinética de adsorción de plomo (Pb²⁺) v Arsénico (As³⁺) en carbón activado debido a la elevada contaminación que existe en efluentes tales como ríos o lagos. Estas aguas provienen de plantas industriales las cuales necesitan ser remediadas; por tal motivo se ha utilizado la cascarilla de arroz biomasa natural sometida a una serie de procesos tales como: trituración, molienda, tamizado y modificación química con ácido fosfórico (H₃PO₄) con una relación 1:5 e impregnación por una hora, posteriormente se hizo un lavado de neutralización de pH con agua desionizada y un previo secado en un estufa en donde se lo dejo enfriar para poder realizarle los análisis correspondientes a humedad y así pasar a una etapa de carbonización en una mufla a temperatura de 450°C por 30 minutos para la obtención del carbón en donde de igual manera se le realizo análisis de caracterización como cenizas totales para así determinar si es factible la biomasa carbonizada. Para la cinética de adsorción se realizaron experimentos en tipo batch (lote) en un reactor mecánico de laboratorio en donde se agitaron 3 soluciones sintéticas para plomo (II) y 3 soluciones sintéticas para arsénico (III) a 40 rpm de velocidad con tiempos de contacto con el carbón activado de 15 minutos al comienzo y luego de 30 minutos resultando un total de 270 minutos, a su vez se utilizaron recipientes de plástico en donde se varió la cantidad de biomasa a 2, 4 y 6 gr de carbón activo para el metal y semimetal utilizando la misma concentración, temperatura ambiente y controlando su pH este de 4,5. El análisis de los parámetros cinéticos se los determinó correlacionando los datos experimentales por medio de 2 modelos matemáticos conocidos el modelo de pseudo primer orden o Langergren y el modelo de pseudo segundo orden de los cuales el modelo que mejor se ajusto fue el de pseudo segundo orden el cual cierta correlación indicó que existió quimisorción demasiado rápida para el plomo y muy lenta para el arsénico. Además se determinó la velocidad inicial de adsorción que alcanzan este metal y semimetal en el carbón activado el cual especifica que existe una mayor velocidad inicial para plomo (II) esta de 8,694 mg/gr.min en comparación con la velocidad inicial del arsénico (III) que fue mas baja esta de 1,7706 (mg/gr.min).Las lecturas de la experimentación se las realizó por espectrofotometría de absorción atómica en un equipo Perkin Elmer 300 en donde quedó demostrada la disminución instantánea de las concentraciones iniciales del metal y semimetal en los primeros 15 minutos de haber comenzado la adsorción. En general se estableció que al utilizar agentes ácidos para la activación de superficies de biomasas tal cual se ha hecho con la cascarilla de arroz, mostrarán resultados muy favorables como por ejemplo: una alta capacidad de

adsorción con respecto al tiempo; y que además esta capacidad de adsorción depende mucho de la concentración inicial y de la cantidad que se agregue de adsorbente.

Palabras clave: cascarilla de arroz, carbón activado, cinética de adsorción, soluciones acuosas.

ABSTRACT

ADSORPTION KINETICS OF ARSENIC AND LEAD IN COAL ACTIVE, FROM RICE HUSK.

Author:

Miguel Alejandro Matamoros Morales **Adviser:**

Dr. Freddy Alberto Pereira Guanuche Mg.EF.

In this research a study of the adsorption kinetics lead (Pb2 +) and Arsenic (As 3 +) on activated carbon was made due to the high pollution that exists in effluents and rivers are lakes etc. These waters come from industrial plants which need to be remedied; for this reason has been used rice husk natural biomass subjected to a series of processes such as crushing, grinding, screening and chemical modification with phosphoric acid (H3PO4) with a 1: 5 and impregnation for an hour, then was washing neutralization pH with deionized water and pre-dried in a stove where I leave it to cool to Give you the corresponding moisture analysis and this move to a carbonization step in a muffle furnace at a temperature of 450oC for 30 minutes for the obtaining coal which similarly was performed analysis as total ash characterization to determine if the carbonized biomass is feasible. For the adsorption kinetics experiments type batch (batch) were performed in a mechanical laboratory reactor where three synthetic solutions lead (II) and three synthetic solutions to arsenic (III) at 40 rpm speed with contact times stirred with activated carbon 15 minutes at the beginning and after 30 minutes resulting in a total of 270 minutes, turn plastic containers where in the amount of biomass was varied at 2, 4 and 6 g of active carbon for the metal used and semimetal using the same concentration, room temperature and controlling the pH of 4.5. The analysis of the kinetic parameters were determined by correlating experimental data using two mathematical models known model pseudo first order or Langergren and model of pseudo second order of which the model that best fit was the pseudo second order which indicated that there was some correlation chemisorption too fast for lead and very slow for arsenic. Besides the initial adsorption rate reaching this metal and semimetal in the activated carbon which specifies that there is a higher initial velocity for lead (II) is of 8.694 mg / gr.min compared to the initial rate it was determined arsenic (III) that was lower this of 1.7706 (mg / gr.min) .The readings experimentation conducted by the atomic absorption spectrophotometry on a Perkin Elmer 300 was demonstrated where instantaneous lowering the initial concentrations of metal and semimetal in the first 15 minutes after starting adsorption. Overall it was established that using acid activating agents for surfaces such biomasses which is made with rice husk, show very favorable results such as: high adsorptivity with respect to time; and also the adsorption capacity depends very much on the initial concentration and the amount of adsorbent is added.

ÍNDICE DE CONTENIDO

FRONTISPICIO	¡Error! Marcador no definido.
DEDICATORIA	I
AGRADECIMIENTOS	II
RESUMEN	III
ABSTRACT	IV
ÍNDICE DE CONTENIDO	V
ÍNDICE DE GRÁFICOS	VIII
ÍNDICE DE TABLAS	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
INTRODUCCIÓN	1
PROBLEMA	2
HIPÓTESIS	2
OBJETIVO GENERAL	2
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
CAPÍTULO I	3
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	3
1.1. CASCARILLA DE ARROZ	3
1.2. ANÁLISIS APROXIMADO DE LA CASCARILLA DE AF	RROZ4
1.3. LIMITANTES DEL USO DE LA CASCARILLA DE ARR	OZ 5
1.4. PRODUCCIÓN DE LA CASCARRILLA DE ARROZ	5
1.5. CARBÓN ACTIVADO	5
1.5.1. USOS DEL CARBÓN ACTIVADO	6
1.6. METALES PESADOS	6
1.6.1. PLOMO	6
1.7. SEMIMETALES	7
1.7.1. ARSÉNICO	7
1.7.2. Fuentes de exposición	
1.7.3. Aplicaciones	
1.8. ADSORCIÓN	
181 Fisisorción	9

1.8.2. Quimisorción	9	
1.9. ESPECTROFOTOMETRÍA	•••••	9
1.10. CINÉTICA DE ADSORCIÓN	•••••	10
1.10.1. MODELOS DE CINÉTICA DE ADSORCIÓN	10	
1.10.2. Modelo de Pseudo primer orden (G et al., 2010).	10	
1.10.3. Modelo de Pseudo segundo orden (G et al., 2010).	10	
CAPÍTULO II	•••••	12
2. MATERIALES Y MÉTODOS	•••••	12
2.1. LOCALIZACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	•••••	12
2.2. UNIVERSO Y MUESTRA	•••••	12
2.3. TIPO DE MUESTRAS	•••••	12
2.4. MATERIALES UTILIZADOS	•••••	13
2.4.1. Materiales de laboratorio	13	
2.4.2. Equipos	13	
2.4.3. Reactivos	13	
2.5. DESARROLLO EXPERIMENTAL	•••••	13
2.5.1. CARACTERIZACIÓN DE LA CASCARILLA DE ARROZ PARA		
LA OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO		13
2.5.2. Preparación del adsorbente		
2.5.3. Activación Química y Lavado		
2.5.4. OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO		
2.5.5. CINÉTICA DE ADSORCIÓN		16
2.5.6. VARIACIÓN DE BIOMASA CON IGUAL CONCENTRACIÓN		
2.5.6.1. Preparación y desarrollo experimental	16	
2.5.6.2. Lecturas de concentraciones obtenidas a diferentes tiempos de con	itacto 17	
2.5.7. PROCESAMIENTO DE DATOS	•••••	17
2.5.7.1. Modelos para la cinética de adsorción		
CAPÍTULO III	•••••	18
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES	•••••	18
3.1. CASCARILLA DE ARROZ		
3.2. CARBÓN ACTIVADO	•••••	18
3.3. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN		
3.3.1. CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE PLOMO (II)	•••••	18
3.3.1.1. Modelo cinético de pseudo primer orden y pseudo segundo orden		
3.3.2. CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE ARSÉNICO (III)	•••••	21
3.3.2.1. Modelo cinético de pseudo primer orden y pseudo segundo orden	22	

3.4.	COMPARACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE	
	COMPARACION DE LA CINÉTICA DE ADSORCION DE PLOMO (II) Y ARSÉNICO (III)	24
4.	CONCLUSIONES	25
5.	RECOMENDACIONES	26
REF	FERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	27
ANE	EXOS	30

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Granco 1: variación de la canidad de adsorción (qt) de piomo (11) con el tiempo a difere	
cantidades de biomasa de carbón activado.	
Gráfico 2 : Modelo cinético de pseudo primer orden para la adsorción de plomo (II) en ca	
activado.	
Gráfico 3 : Modelo cinético de pseudo segundo orden para la adsorción de plomo (II) en c	
activado.	20
Gráfico 4 : Variación de la cantidad de adsorción (qt) de Arsénico (III) con el tiempo a	2.2
diferentes cantidades de biomasa de carbón activado.	
Gráfico 5 : Modelo cinético de pseudo primer orden para la adsorción de arsénico (
carbón activado.	
Gráfico 6: Modelo cinético de pseudo segundo orden para la adsorción de Arsénico (II) e	
carbón activado.	23
ÍNDICE DE TABLAS	
INDICE DE TABLAS	
Tabla 1 : Comparación de resultados del análisis próximo de la cascarilla de arroz con trab	ajos
anteriores realizados en laboratorios de la Universidad Técnica de Machala (Vera and Mor	rocho,
2015)	18
Tabla 2 : Parámetros obtenidos para plomo (II)	21
Tabla 3 : Comparación de las capacidades de adsorción de parámetros experimentales y	
parámetros calculados por el modelo de pseudo segundo orden para plomo (II)	21
Tabla 4 : Parámetros obtenidos para arsénico (III)	24
Tabla 5 : Comparación de las capacidades de adsorción de parámetros experimentales y	
parámetros calculados por el modelo de pseudo segundo orden para arsénico (III)	24
ÍNDICE DE FIGURAS	
Figura 1 : Composición Química de la cascarilla de arroz y de las cenizas de la cascarilla de arroz y de la cascarilla de	
arroz	
Figura 3 : Formas alotrópicas del As y sus estructuras: de izquierda a derecha: gris, amaril	
negro	•
Figura 4 : Esquema del proceso de adsorción.	
Figura 5 : Vista satelital de la universidad Técnica de Machala	
Figura 6 : Cascarilla de arroz molida	
Figura 7 : Comparación entre los procedimientos de obtención de carbón activado	
Figura 8 : Obtención de carbón activado empleando la activación química	
Figura 9 : Planta procesadora de arroz (Proasem)	
Figura 10 : Modificación de la cascarilla de arroz con ácido fosfórico al 85 porciento	
Figura 11 : Pesada de carbón activado	
Figura 12 : Agitación de Aguas sintéticas de plomo (II) y Arsénico (III)	
1 Izura 14. Azriacion de Azuas siniculas de Diunio (II) y Arsenico (III)	

Figura	13 : Standard de Plomo	.32
Figura	14 : Standard de Arsénico	.32

INTRODUCCIÓN

La cascarilla de arroz es un recurso natural obtenido en la agricultura como desecho por medio de la generación y acumulación (Milena Rodríguez et al., 2012) en el descascaramiento del arroz por medio de piladoras industriales.

En las piladoras de arroz uno de los problemas muy comunes son la incineración y acumulación excesiva de la cascarilla de arroz porque a su vez estas plantas arroceras además de desechar este residuo natural dentro de estas, lo hacen fuera de ellas como por ejemplo calles cercanas en donde se dificulta el paso de la población como por ejemplo peatones, ciclistas y automotores.

La cascarilla de arroz gracias a la composición inmediata que posee tal como: cenizas totales, carbono fijo, humedad y volátiles se ha podido demostrar que es un recurso muy utilizado ya que a través de esta materia prima se puede obtener un biosorbente muy eficaz si se la carboniza a temperaturas de 450°C en este caso hablamos de la obtención del carbón activado.

El carbón activado es un material obtenido por la carbonización de desechos en la agricultura industrial, este a su vez puede ser de origen vegetal o mineral, además su nombre activado se refiere a su alta porosidad e importante superficie interna (Solís Fuentes et al., 2012).

El carbón activado proveniente de la cascarilla de arroz es un tipo de carbón muy utilizado para la remoción de metales y semimetales sin embargo un inconveniente principal es su carbonización en el cual existen personas que no realizan el control de temperatura correspondiente y se obtienen fallas en la porosidad, dando así un bajo rendimiento en la adsorción.

El avance en la industria es uno de los principales inconvenientes de la contaminación ambiental (Marrugo and Urango, 2014) debido al gran número de metales tóxicos que se dan como el arsénico, plomo, zinc etc.

La adsorción es una técnica muy usada para la remoción de metales y semimetales en materiales adsorbentes como arcillas, zeolitas, carbones activados (Flores et al., 2014) estos por lo general se los aplica con mucha frecuencia.

Por tal motivo se ha utilizado desde hace mucho tiempo este método porque es muy ventajoso en cuanto a eliminación de agentes tóxicos por su fácil aplicación; y gracias a esto se reducen a paso ligero los problemas de contaminación ambiental que se suscitan en el mundo entero.

La cinética de adsorción es un método muy utilizado que representa la velocidad de retención del adsorbato y controla el período de residencia en la interfase sólido-disolución (E. Quiñones, C. Tejada, C. Arcia, 2013).

Para ello en este trabajo investigativo se determina la cinética de adsorción de plomo y arsénico en carbón activado proveniente de la cascarilla de arroz.

PROBLEMA

En el Cantón Arenillas sector la "Cuca" la mayor parte de la población se dedica a la agricultura, en la cual el producto que mayor demanda tiene es el arroz, debido a esto existen plantas piladoras que facilitan su proceso estabilizando la economía de este sitio y de la provincia de el Oro; pero un problema fundamental es la intensa contaminación hacia el medio ambiente por acumulación de desecho de cascarilla y por la incineración excesiva de la misma provocando problemas respiratorios en los habitantes de la zonas aledañas a las empresas arroceras. Para ello en este trabajo de investigación se realiza una biosorción para así poder aprovechar este grandioso recurso natural.

Además otro problema muy común que se da en el Ecuador y en el mundo es la intoxicación por plomo y arsénico en personas que habitan cerca de plantas industriales especialmente en zonas mineras.

HIPÓTESIS

El carbón activado obtenido a partir de la cascarilla de arroz podría ser eficaz en la velocidad de adsorción de plomo y arsénico.

OBJETIVO GENERAL

Determinar la Cinética de Biosorción de plomo y arsénico en carbón activado proveniente de la cascarilla de arroz mediante análisis de espectrofotometría de absorción atómica.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar la cascarilla de arroz mediante un análisis próximo.
- Obtener carbón activado por el método químico mediante el uso de ácido fosfórico.
- Caracterizar el carbón activado mediante un análisis próximo, obtenido a partir de la cascarilla de arroz.
- Elaborar curvas cinéticas a partir de las capacidades de adsorción de plomo y arsénico en carbón activado proveniente de la cascarilla de arroz.
- Determinar el modelo cinético que mejor se ajuste en la adsorción del metal plomo y semimetal arsénico en el carbón activo.
- Obtener y comparar las velocidades de adsorción inicial de plomo y arsénico.

CAPÍTULO I

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1. CASCARILLA DE ARROZ

La cascarilla de arroz es un tejido vegetal la cual posee en su estructura interna celulosa y sílice componentes que facilitan el rendimiento de esta cascarilla como combustible (Arroz et al., 2007).

La utilización de esta cascarilla como combustible tiene un mérito muy importante por utilizársela en la preservación de recursos naturales ,en donde también se preserva un desarrollo de tecnología limpia y a su vez da un aporte económico en aplicaciones como la producción de arroz el cual es uno de los cereales más importantes de nuestra canasta familiar (Arroz et al., 2007).

La cascarilla de arroz presenta numerosas características fisicoquímicas (Arroz et al., 2007) las cuales son muy determinantes ya sea cuando se la aplique en cualquier campo de trabajo.

El porcentaje o contenido de humedad, la composición química y el poder calorífico de la cascarilla son aspectos que se necesitan comprender para el correcto manejo de hornos y hogares mecánicos siendo estos los principales equipos utilizados para la incineración de este subproducto agrícola (Arroz et al., 2007).

Figura 1 : Composición Química de la cascarilla de arroz y de las cenizas de la cascarilla de arroz

CASCARILLA	DE ARROZ	CENIZA DE CASCARILLA	DE ARROZ
Componente	%	Componente %	
Carbono	39,1	Ceniza de Sílice(SiO ₂)	94,1
Hidrógeno	5,2	Oxido de Calcio (CaO)	0,55
Nitrógeno	0,6	Oxido de magnesio (MgO)	0,95
Oxígeno	37,2	Oxido de Potasio (K ₂ O)	2,10
Azufre	0,1	Oxido de Sodio(Na ₂ O)	0,11
Cenizas	17,8	Sulfato	0,06
		Cloro	0,05
		Oxido de titanio (TiO ₂)	0,05
		Oxido de Alumínio (Al ₂ O ₃	0,12
		Otros componentes (P ₂ O ₅ , F ₂ O ₃)	1,82
Total	100,0	Total	100,0

Fuente: (Prada and Cortés, 2010).

1.2. ANÁLISIS APROXIMADO DE LA CASCARILLA DE ARROZ

El análisis próximo es un tipo de estudio que se le realiza a materiales para comprobar su grado de confortabilidad, y utilización ya se de manera artesanal o industrial.

Para realizar un estudio del análisis próximo se deben seguir reglamentos es por eso que las normas ASTM - D1762 facilitan la determinación de experimentos a realizarse. Las ecuaciones utilizadas para representar la humedad y cenizas son las siguientes: **Humedad** (Vera and Morocho, 2015).

- Se pesa un gramo de muestra y se coloca en un crisol.
- Luego el crisol se coloca en una mufla a 120°C durante una hora.
- Pasado este tiempo, el crisol se deja enfriar en un desecador durante una hora y media, luego se procede a pesar.

$$\%H = \frac{WH - WS}{WH} \chi \ 100 \tag{1}$$

Dónde:

WH: peso húmedo WS: peso seco

Cenizas (Vera and Morocho, 2015).

- Pesar 1 gramo de muestra en un crisol.
- Colocar en la mufla a 750°C durante dos horas.
- Enfriar en un desecador por alrededor de 1:30 horas y proceder a su pesado.

$$\%Cz = \frac{(A-B)}{C} \chi 100 \tag{2}$$

Dónde

A: peso de las cenizas + crisol

B: peso del crisol

C: peso de la muestra

Figura 2: Estudio sobre alternativas de uso de cascarilla de arroz

- A. Obtención de etanol por vía fermentativa.
- B. Tostado para su uso como sustrato en el cultivo de flores.
- C. Generación de energía (ladrilleras, secado de arroz y cereales).
- D. Combustión controlada para uso como sustrato en cultivos hidropónicos.
- E. Obtención de concreto, cemento y cerámicas.
- F. Aprovechamiento de la cascarilla de arroz en compostaje y como lecho filtrante para aguas residuales.
- G. Obtención de materiales adsorbentes.
- H. Fuente de sustancias químicas (carboximetilcelulosa de sodio; dióxido de SiO2, Nitruro de silicio; furfural)
- I. Producción de aglomerados (tableros).
- J. Material aislante en construcción.
- K.Cama en avicultura, porcicultura y en transporte de ganado.
- I. Cenizas en cultivos (Frutas)

Fuente: (Prada and Cortés, 2010).

1.3. LIMITANTES DEL USO DE LA CASCARILLA DE ARROZ

La cascarilla de arroz es un recurso muy utilizado pero así mismo tiene sus limitaciones en cuanto a su uso; es decir en la aplicación que se le esté dando para obtener distintos productos ya sean cualquier proceso físico o químico existen obstáculos en los que no se llega a culminar el proyecto deseado por no llevar consigo las implementaciones necesarias como estudios de viabilidad técnica, económica y ambiental (Prada and Cortés, 2010).

Se puede decir que la cascarilla de arroz al momento de realizar ensayos para su desintegración por medios biológicos (Prada and Cortés, 2010), existen inconvenientes dado por un elevado porcentaje en contenido de sílice el cual está cerca del 17%.

1.4. PRODUCCIÓN DE LA CASCARRILLA DE ARROZ

En la provincia de el Oro existen alrededor de cinco plantas procesadoras de arroz estas se encuentran situadas en el sitio la "Cuca" localizada en el Cantón Arenillas de las cuales dentro de la provincia existen 6 mil hectáreas de arroz (Vera and Morocho, 2015) distribuidas en las ciudades de Arenillas con un 82%, Santa rosa y Machala con un 10 y 8 por ciento respectivamente.

El arroz además de ser producido y consumido dentro de la provincia es un recurso natural que ha sido exportado a otros países fortaleciendo la economía nacional.

1.5. CARBÓN ACTIVADO

Al carbón activado se lo puede definir como material carbonizado, el cual su nombre activado se deriva gracias a la alta porosidad y superficie interna (Solís Fuentes et al., 2012) que contiene.

En su estructura contiene importante compuestos tales como oxígeno y nitrógeno (Solís Fuentes et al., 2012) estos a su vez son la base para que el carbón tenga la capacidad para retener metales y semimetales tanto en fase liquida o gaseosa.

Por otra parte el carbón activado es muy variable eso dependiendo de la biomasa y del proceso de activación (Solís Fuentes et al., 2012).

Cuando se da la activación se determina que existen cambios de oxidación y degradación (N. Rincón, W. Ramirez, L. Mojica, D. Blanco, L. Giraldo, 2014) así también se producen estructuraciones finales para que se dé el arreglo da las capas.

Los carbones activados producidos a partir de cascarilla de arroz por sus características generales y específicas (Prada and Cortés, 2010) no son mínimos a los idénticos obtenidos de materiales tradicionales (aserrín de pino, huesos, etc.).

1.5.1. USOS DEL CARBÓN ACTIVADO

El carbón activado es un tipo de adsorbente muy utilizado el cual tiene un alto grado de porosidad y un área superficial muy numeroso por tal motivo se lo aplica también como soporte catalítico y en la eliminación de olores y sabores de aguas contaminadas (Quijano et al., 2013).

Se hace referencia al carbón activo por poseer una excelente conductividad eléctrica, al modo de servir en la producción de electrodos para capacitores y baterías (Quijano et al., 2013).

El carbón activado se lo utiliza muy a menudo en la remoción de contaminantes ya sean estos orgánicos e inorgánicos los cuales se encuentran agregados en medio acuoso y en gases; por tal motivo es aprovechado en la recuperación, purificación, clasificación y en columnas cromatografías (Quijano et al., 2013).

1.6. METALES PESADOS

Los metales pesados se encuentran habitualmente de manera natural en la capa terrestre con apariencia mineral (O. Mancilla, H. Ortega, C. Ramirez-Ayala, E. Uscanga, R. Ramos, 2012).

Existe un sinnúmero de iones metálicos que se encuentran en ambientes acuáticos y terrestres (Bustamante Alcántara, 2011) de los cuales un porcentaje es muy ventajoso para el avance de la humanidad.

Uno de los problemas más comunes en el ambiente es la presencia de metales pesados en recursos hídricos y suelos (Ii et al., 2014) los cuales se producen por el incremento de procesos en industrias que a sus vez a paso rápido se ha ido incrementado y produciendo actividades que son perjudiciales para la salud.

Cuando se encuentran grandes cantidades de metales pesados en vegetales ya sea que estos estén en sus tejidos por absorción, puede darse la eventualidad de ser biodisponibles (E. Ruiz, 2012) a las personas y animales por injerirlos.

1.6.1. PLOMO

El plomo es un metal pesado el cual es muy perjudicial para la salud por tal motivo se debe tratar el problema con técnicas específicas como el arreglo de pH con hidróxidos o también se puede realizar osmosis inversa e intercambio iónico (Valencia and Castellar, 2013).

Además el plomo se da por el efecto de la industria , algunas de estas empleadas en la elaboración de tetraetilo de plomo, elaboración de cerámicas y petroquímicas (Ramirez Franco and Enríquez Enríquez, 2015).

Se ha dado un alto grado de contaminación por plomo en el agua, por tal motivo se lleva un control con respecto al consumo humano la cual está en un rango de (≤ 50 μg L-1)

valores relativamente muy bajos en todos los países del mundo (W. Rondón, A. Sifontes, D. Freire, M. Quintal, E. Cañizales, F. Méndez, L. Llovera, Y. Diaz, 2014).

El plomo es un metal muy contaminante para los seres humanos, tanto es así que las personas lo pueden llegar a adquirir de la manera más fácil como por ejemplo cuando fluye el agua a través de oleoductos o cañerías que contienen plomo en su composición (W. Rondón, A. Sifontes, D. Freire, M. Quintal, E. Cañizales, F. Méndez, L. Llovera, Y. Diaz, 2014).

1.7. SEMIMETALES

Los semimetales poseen características muy específicas en relación a los metales y no metales, una diferencia se da porque estos poseen la capacidad de ser semiconductores. A estos se los encuentra fácilmente en la tabla periódica ya que se encuentran diagonalmente; entre ellos están el Arsénico(As), Silicio (Si), Germanio (Ge), Polonio (Po), Antimonio (Sb), Teluro (Te) y el Boro (B).

Además de la adsorción existen procesos que se utilizan para retener semimetales; tal es el caso del proceso de membrana el cual es capaz de sostener el avance de la concentración de semimetales como el arsénico en el agua (Laura et al., 2012).

1.7.1. ARSÉNICO

El arsénico se lo puede encontrar como arsenito (AsO3) o como arseniato (AsO4) (Ordáz et al., 2013) en sus formas de oxidación.

Además el arseniato se encuentra generalmente en aguas superficiales por una elevada cantidad de oxígeno en cambio el arsenito se encuentra en condiciones de reducción y generalmente está en lagos o aguas subterráneas.

Un tercio del metaloide arsénico que se encuentra en la atmósfera terrestre proviene de reacciones ambientales (Montoya, E. A. R., Hernández, L. E. M., Escareño, M. P. L., & Balagurusamy, 2015) y actividades volcánicas etc.

Debido a la alta contaminación de arsénico en acuíferos se da por entendido que la solución específica es la desinfección la cual es una técnica de potabilización de suma importancia para tratar aguas crudas (Enrique et al., 2016).

Los elementos del arsénico tienen en su estructura conductividad demasiado baja por aquella razón actúan como metaloide (Ramirez, 2013).

El arsénico evidentemente actúa en ocasiones como un metal característico y en otras veces como un característico no metal y a su vez tiene diversas estructuras alotrópicas: oscura, gris y amarilla (Silva, 2013).

El arsénico es muy habitual en suelos y aguas producto de las diferentes actividades humanas (ALARCÓN-HERRERA and Centro, 2014) y orígenes geológicos.

Según estudios el arsénico tiene un límite de concentración para agua de bebida permitido el cual está publicado por medio de la Organización Mundial de la salud (OMS) en un número de 0.01 mg/L (M.Francisca, 2014).

Figura 3 : Formas alotrópicas del As y sus estructuras: de izquierda a derecha: gris, amarillo y negro



Fuente: (Silva, 2013).

1.7.2. Fuentes de exposición

Al hablar del arsénico decimos que es un semimetal no esencial para el crecimiento de la población ,por tal motivo se estima que es un elemento potencialmente tóxico (ALARCÓN-HERRERA and Centro, 2014) de elevada preferencia.

El arsénico al ser un semimetal muy toxico es un problema para la sociedad por lo cual se ha determinado que está asociado a enfermedades como el cáncer ya sea de riñones, pulmones, piel y vejiga (Rojas-chaves et al., 2015).

Además el arsénico se puede encontrar por contaminación antrópica resultado de la minería o el empleo de plaguicidas (M.Francisca, 2014).

1.7.3. Aplicaciones

Existe un sinnúmero de procesos que se utilizan para la remoción del arsénico de los cuales se los realizan en plantas potabilizadoras convencionales (M.Francisca, 2014), tecnología insitu y procedimientos domiciliarios.

En el proceso de remediación de arsénico se conocen hasta el momento los siguientes : osmosis inversa, microfiltración, precipitación, coagulación y ablandamiento con cal (M.Francisca, 2014) , oxidación, adsorción, electrocinética, tratamientos biológicos y fitorremediación.

Dada la circunstancia de la contaminación excesiva por arsénico y plomo se determina que sus índices de polución pueden ser estimados gracias a métodos como el estudio de riesgos que muestra razonamientos lógicos para su caracterización (Chávez C et al., 2011).

1.8. ADSORCIÓN

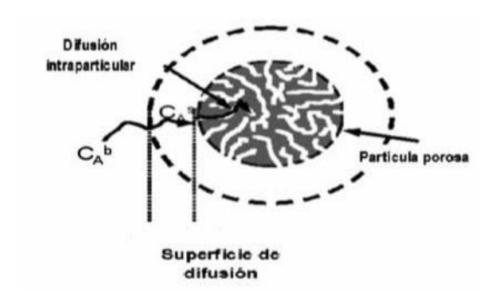
Este método consiste en extraer materia (E. Quiñones, C. Tejada, C. Arcia, 2013) de una etapa y a la vez ubicarse sobre el área de la otra, en donde en la fase en la que se da el proceso de ubicación se denomina adsorbente y la sustancia adherida al área superficial se le denomina adsorbato.

Además la adsorción es una técnica muy útil que se la realiza para eliminar iones solubles, los cuales contienen asociaciones químicas electronegativas (M. Rentería, L. Ramírez, N. Aguilar, H. Rubio, C. Pinedo, 2014).

1.8.1. Fisisorción

La fisisorción es proceso de adsorción que se cumple debido a fuerzas conocidas como Van der Waals las cuales son interacciones electroestáticas (Rios, 2014) que se determinan por existir una atracción entre átomos y moléculas.

Figura 4: Esquema del proceso de adsorción



Fuente: (Ii et al., 2014).

1.8.2. Quimisorción

La quimisorción es un proceso de adsorción que se realiza cuando existe una reacción química entre adsorbato y el adsorbente en donde también se da por la mayor energía que se necesita en la activación de su monocapa en comparación con la fisisorción que se requiere en menor cantidad, formándose así enlaces fuertes que se encuentran ubicado en los centros activos de las partícula (Rios, 2014).

1.9. ESPECTROFOTOMETRÍA

La espectrofotometría es un método muy utilizado en la ingeniería química porque se lo aplica en varios de sus campos ya sea en área de aguas residuales, minería etc.

La espectrofotometría actúa por interacción de la luz (Arenas Sosa and López Sánchez, 2004) la cual incide sobre la materia dándose un proceso de emisión ,transmisión o absorción.

1.10. CINÉTICA DE ADSORCIÓN

La cinética de adsorción es necesaria para proyectos en sistemas en donde se quiera realizar tratamiento de aguas; y para que esto se efectué es necesario determinar los medios óptimos de operación (Rios, 2014).

Para llevar a cabo una cinética de adsorción se deben seguir fases, en la cual se indica que primeramente se de una transferencia de masa de los metales desde la solución hacia el área de la partícula; luego la adsorción de los iones y posteriormente su difusión interna (E. Quiñones, C. Tejada, C. Arcia, 2013).

1.10.1. MODELOS DE CINÉTICA DE ADSORCIÓN

1.10.2. Modelo de Pseudo primer orden (G et al., 2010).

Este modelo asume la biosorción como una reacción de primer orden (G et al., 2010) en cada uno de sus reactantes a partir de:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \tag{3}$$

Al resolver la ecuación diferencial tomando en cuenta los límites de integración (G et al., 2010) desde t = O hasta t = t se tiene:

$$q_t = q_{eq}(1 - e^{-k_1 t}) (4)$$

Dónde:

 $q_{\text{eq}}\!\!:$ Cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de masa de adsorbente, $(mg.g^{\text{-}1})$.

 q_t : Cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de masa de adsorbente al tiempo $t, (mg.g^{-1})$.

k₁:Constante de velocidad de pseudo primer orden, (min⁻¹).

La constante k_1 se puede determinar por análisis de regresión no lineal de la gráfica: qt vs t.

1.10.3. Modelo de Pseudo segundo orden (G et al., 2010).

En el modelo de Pseudo segundo orden la ecuación cinética está representada por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_{eq} - q_t)^2 \tag{5}$$

Al resolver la ecuación diferencial tomando en cuenta los límites de integración (G et al., 2010) desde t = O hasta t = t se tiene:

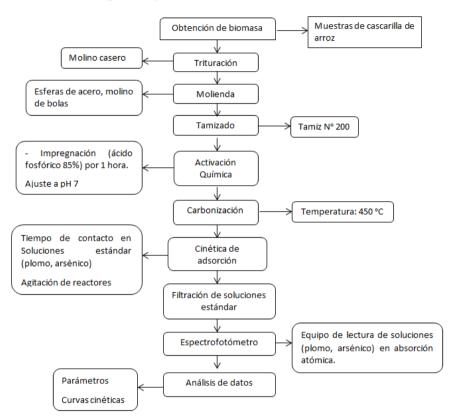
$$q_t = q_{eq} - \frac{1}{1 + k_2 t} \tag{6}$$

Dónde:

K₂: Constante de velocidad de pseudo segundo orden, (g.mg⁻¹.min⁻¹).

Las constantes k_2 y q_{eq} se pueden determinar por análisis de regresión no lineal de la gráfica: qt vs t.

1.10.4. Diagrama de flujo para la obtención de carbón activado y cinética de adsorción de plomo y arsenico.



Fuente: M. Matamoros

CAPÍTULO II

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. LOCALIZACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

El trabajo de titulación de preferencia trabajo experimental el cual se determina a continuación, se elaboró en la Universidad Técnica de Machala ubicada en el Km. 5 ½ vía a Pasaje dentro de las instalaciones de la Unidad Académica de Ciencias Químicas y de la Salud y en la Unidad Académica de Ciencias Agropecuarias ocupando sus laboratorios para experimentos y salas de investigación científica para desglose del proyecto.

Figura 5 : Vista satelital de la universidad Técnica de Machala

O Facultad de Ciencias Químicas y



Fuente: Google Maps

2.2. UNIVERSO Y MUESTRA

Las muestras de cascarilla de arroz fueron recolectadas como desecho de la planta procesadora de arroz PROASEM ubicada en el sector La Cuca del cantón Arenillas.

2.3.TIPO DE MUESTRAS

Se recolectó 5 kg de cascarilla de arroz seca, las cuales se trasladaron a las instalaciones del laboratorio para proceder a la elaboración del carbón activo.

2.4.MATERIALES UTILIZADOS

2.4.1. Materiales de laboratorio

- Pipeta graduada 10 ml
- Pipeta volumétrica (1, 5, 10)ml
- Vasos de precipitación (100, 500, 1000)ml
- Varilla de vidrio
- Matraces Erlenmeyer (100, 500, 1000)ml
- Embudos de plástico
- Tamices Controls N°200
- Crisoles
- Pinzas
- Tiras reactivas para medición de PH

2.4.2. Equipos

- Balanza analítica Shimadzu AUX 220
- Mufla Barnstead Thermolyne 48000 (horno de cocción)
- Estufa Memmert
- Tamizador
- Reactor mecánico de Laboratorio
- Molino de bolas
- Desecador de Laboratorio de vidrio
- Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 300

2.4.3. Reactivos

- Ácido fosfórico (H₃PO₄) 85%
- Agua desionizada
- Estándar de Plomo (Pb) HACH
- Estándar de Arsénico (Hg) HACH

2.5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.5.1. CARACTERIZACIÓN DE LA CASCARILLA DE ARROZ PARA LA OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO

2.5.2. Preparación del adsorbente

La cascarilla de arroz primeramente se sometió a un proceso de trituración la cual se realizó en un molino casero en donde se facilitó la disminución de esta biomasa; luego esta cascarilla pasó a una segunda molienda en la cual se la realizó en un molino de esferas de acero por un lapso de 1 hora, controlando que no se queme la cascarilla la cual es el punto en donde esta es inutilizable; y si se requiere un poco más de finura entonces se da más tiempo a la molienda.

En la figura 6 se demuestra como la cascarilla de arroz ha sido molida con esferas de acero, para luego pasar al siguiente proceso que es el tamizado.

Figura 6 : Cascarilla de arroz molida



Luego la cascarilla molida pasara por un tamiz Controls #200 en donde será separada para ganar uniformidad; en caso de no obtener la finura correspondiente se pasara una segunda vez por el tamiz utilizado.

2.5.3. Activación Química y Lavado

El siguiente proceso que se le sometió a la cascarilla de arroz fue el de modificación o activación química el cual no es más que un método que se utiliza para dar porosidad a partículas para que tengan mayor capacidad de adsorción, en la cual esto ayudara a facilitar la remoción de metales o semimetales etc. En esta etapa se utilizó ácido fosfórico (H₃PO₄) al 80% para impregnar la cascarilla de arroz esto se efectuó en vasos de precipitación en una relación de 1:5 dado que este es el cálculo adecuado para el proceso; finalmente se deja esto por un tiempo de 1 hora y se procede a lavar con agua desionizada hasta llegar al punto de pH 7.

Cascarilla de arroz

Método

Activación Química

Impregnación:

KOH, NaOH, ZnCl₂, H₃PO₄ etc.

Activación

Activación

400-900 °C

Lavado y secado

Carbón activado

Figura 7: Comparación entre los procedimientos de obtención de carbón activado

Fuente: (Quijano et al., 2013).

2.5.4. OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO

Una vez que se realizó el proceso de obtención y caracterización de la cascarilla de arroz se procede a la eliminación de humedad existente y posteriormente la activación o carbonización, la cual es la parte principal de la obtención del carbón activado.

La eliminación de humedad se la realizó llevando la muestra de cascarilla de arroz en crisoles a una estufa a 120 °C por un lapso de 1 hora, pasado ese tiempo se la retiró y se la colocó en una mufla a 450 °C por un período de 30 minutos para su respectiva activación. Luego que se realizó la carbonización se lo retiró de la mufla y se lo dejó enfriar en un desecador de laboratorio para así poder colocarlo en fundas impermeables y darle su respectivo uso.

Materia orgánica con alto contenido de carbón Mezclado y Secado a 100°C por 24 h Filtrado al vacío calentamiento Reactivo Carbonización durante Flujo constante 2 h a 800°C de nitrógeno Filtrado y lavado con Secado a 100°C agua destilada hasta Mezcla con ácido a 85°C <u>y</u> 24 h рН б

Figura 8: Obtención de carbón activado empleando la activación química

Fuente: (Quijano et al., 2013).

Obtención de carbón activado

2.5.5. CINÉTICA DE ADSORCIÓN

2.5.6. VARIACIÓN DE BIOMASA CON IGUAL CONCENTRACIÓN

Existen métodos experimentales muy efectivos para determinar la cinética de adsorción como por ejemplo la misma concentración inicial de metales con distintas cantidades de biosorbente (G et al., 2010) y también variando la concentración inicial de metales pero con igual cantidad de biosorbente.

En este trabajo de investigación se realizó la cinética de adsorción variando la cantidad de biosorbente (g) con igual concentración inicial de metal (mg/L).

2.5.6.1. Preparación y desarrollo experimental

Para la experimentación de la cinética de adsorción se utilizarón 3 recipientes tanto para plomo y arsénico dando un total de 6 en donde de forma individual se agregarón soluciones sintéticas con volúmenes de 1010 ml y de concentración 9,9 ppm para plomo; y 100ml de volumen con concentración 10 ppm para el arsénico.

Luego a cada tacho de las soluciones sintéticas de plomo y arsénico se les colocó 2, 4,6 gramos de carbón activado sucesivamente, para después aplicar agitación en un reactor mecánico de laboratorio a 40 rpm con control de pH 4,5 respectivamente, de donde se tomaron muestras a diferentes tiempos de contacto.

Los tiempos de toma de muestras fueron primeramente al tiempo cero y así sucesivamente siendo los siguientes con períodos de 15, 30, 90, 150, 210 y 270 minutos,

para así finalmente filtrarlas y darles un análisis respectivo con respecto a la adsorción del carbón activado en las distintas soluciones sintéticas de plomo y arsénico.

2.5.6.2.Lecturas de concentraciones obtenidas a diferentes tiempos de contacto

A las muestras obtenidas por la cinética de adsorción se les realizo un análisis en cuanto a la adsorción del metal a un tiempo determinado en la solución, por tal motivo se las llevó a un equipo de adsorción atómica Perkin Elmer 300 en donde se hicierón las lecturas correspondientes de disminución de concentración.

2.5.7. PROCESAMIENTO DE DATOS

Para la determinación de la capacidad de adsorción se utilizó la siguiente expresión (G et al., 2010).

$$q = \frac{V(Co - Ceq)}{m} \tag{5}$$

Dónde:

q: Capacidad de adsorción (mg.g⁻¹)

V: Volumen de la solución (L)

Co: concentración inicial de metal (ppm)

Ceq: concentración residual de metal en equilibrio (ppm)

m: Masa de biosorbente (g)

Esta ecuación se la utilizó para el procesamiento de los datos específicamente para la capacidad de adsorción en equilibrio y capacidad de adsorción en equilibrio a un tiempo t.

Las gráficas de capacidad de adsorción se las obtiene con la capacidad de adsorción en equilibrio al tiempo t y el tiempo.

2.5.7.1. Modelos para la cinética de adsorción

Los modelos aplicados para el procesamiento de los datos y ajustes de correlación fueron los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden utilizando su respectiva ecuación matemática.

Se utilizó el modelo de pseudo primer orden o ecuación de lagergren para así determinar la adsorción en sistemas sólido-líquido (Valenzuela Barrientos et al., 2015) fundamentado en la capacidad de sorción de los sólidos.

El modelo de pseudo segundo orden en cambio se lo utilizó para demostrar la cinética de quimisorción de soluciones líquidas y asumir que los metales se adsorben en dos sitios diferentes de sorción del área del adsorbente (Valenzuela Barrientos et al., 2015).

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. CASCARILLA DE ARROZ

La cascarilla de arroz fue sometida a una serie de análisis próximos en los cuales se le determinó la humedad y cenizas tal cual se muestra en la tabla 1 en donde también se detalla una comparación con investigaciones anteriores resultando valores muy cercanos a los experimentales realizados.

Tabla 1 : Comparación de resultados del análisis próximo de la cascarilla de arroz con trabajos anteriores realizados en laboratorios de la Universidad Técnica de Machala (Vera and Morocho, 2015).

	HUMEDAD (% EN PESO)	CENIZAS (% EN PESO)
LABORATORIO DE INVESTIGACIÓN	5,62	18,01
LABORATORIO DE BROMATOLOGÍA	5,88	18,06

Fuente: M. Matamoros

3.2. CARBÓN ACTIVADO

El carbón activado que se elaboró por medio de la cascarilla de arroz, biomasa originaria de la piladora "PROASEM" ubicada en el cantón Arenillas sector la "Cuca", resultó ser muy útil ya que se le realizarón estudios como el porcentaje de cenizas los cuales fueron de 1,53; 1,98 y 1,35 (Vera and Morocho, 2015) para 2,3,4 gramos de carbón activado dando una eficiencia de aplicación muy buena para la remoción de metales y semimetales.

Por tal motivo queda demostrado que este tipo de carbón es muy eficiente para aplicarlo en áreas donde urge la descontaminación inmediata como por ejemplo las aguas residuales las cuales contienen un alto grado de toxicidad e impacto en la salud humana y el ecosistema en general (Ortega, 2011).

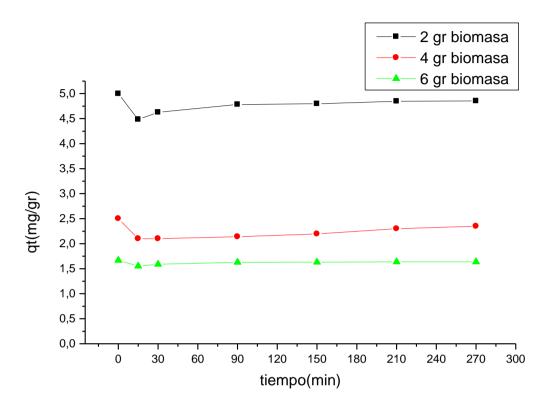
3.3. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN

La cinética determina la velocidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente y a su vez especifica el tiempo en el cual se alcanza el equilibrio. Por lo tanto se aplicarón los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden tanto para Pb (II) como para As(III) en la adsorción de este metal y semimetal utilizando carbón activado.

3.3.1. CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE PLOMO (II)

Se puede representar en la gráfica 1 como varía la cantidad de adsorción (qt) expresada en mg gr⁻¹ con el tiempo(s) a diferentes cantidades de biomasa de carbón activo. Esta representación permitió determinar que el plomo (II) se adsorbe muy rápidamente en este tipo de carbón activado, esto se da a los 15 minutos comenzada la adsorción.

Gráfico 1 : Variación de la cantidad de adsorción (qt) de plomo (II) con el tiempo a diferentes cantidades de carbón activado.



3.3.1.1. Modelo cinético de pseudo primer orden y pseudo segundo orden

El ajuste de los datos experimentales se demuestra en la gráfica 2 en donde se describe el modelo cinético de pseudo primer orden para diferentes cantidades de biomasa en la cual se obtuvieron coeficientes de correlación menores (tabla 2) en comparación con los del modelo de pseudo segundo orden gráfica 3 esto nos indica que en la cinética de adsorción de plomo en carbón activado existió una quimisorción y esta fue demasiado rápida.

Los valores calculados (qe) por el modelo de pseudo primer orden no coinciden con los (qe) de los valores experimentales (tabla 3), lo inverso ocurre con los datos del modelo de pseudo segundo orden en el cual los valores calculados corresponden a los experimentales por tal razón queda establecido que el modelo que mejor se aplica en la cinética de adsorción del plomo (II) en el carbón activado proveniente de la cascarilla de arroz es el de pseudo segundo orden.

Luego de conocer que el modelo de pseudo segundo orden es el que mejor se ajusta, se utilizaron sus capacidades de adsorción (q_e) y contantes de velocidad (K_2) para determinar la velocidad de adsorción inicial (h) parámetros detallados en la tabla 2; por tal motivo quedo demostrado que con 4 gramos de biomasa de carbón activo debido a su elevada capacidad de adsorción su velocidad de adsorción inicial fue la más alta esta de 8,694 (mg/gr.min).

Gráfico 2 : Modelo cinético de pseudo primer orden para la adsorción de plomo (II) en carbón activado.

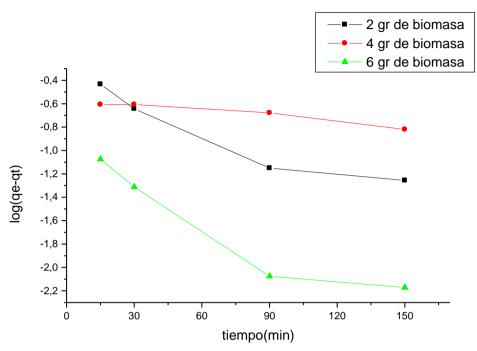
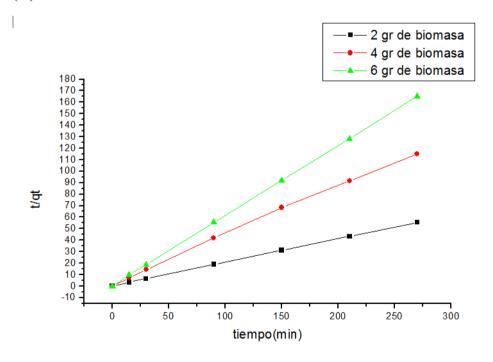


Gráfico 3 : Modelo cinético de pseudo segundo orden para la adsorción de plomo (II) en carbón activado.



Fuente: M. Matamoros

Tabla 2: Parámetros obtenidos para plomo (II)

Pseu	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
gr de biomasa	$\mathbf{r_1}^2$	k1(min)	$\mathbf{r_2}^2$	k2 (gr/mg.min)	h (mg/gr.min)	
2	0,9019	0,437	1	0,2338	5,5064	
4	0,9513	0,5647	0,9985	1,5767	8,6943	
6	0,8872	1,0631	1	0,3833	1,0261	

 \mathbf{r}^2 = coeficiente de correlación

qt= capacidad de adsorción en equilibrio a un tiempo t

h= velocidad de adsorción inicial (mg/gr. min)

k1: constante de velocidad para modelo pseudo primer orden

K2: constante de velocidad para modelo pseudo segundo orden

Tabla 3: Comparación de las capacidades de adsorción de parámetros experimentales y parámetros calculados por el modelo de pseudo segundo orden para plomo (II)

gr de biomasa	qe exp.(mg/gr)	qe calc.
		(mg/gr)
2	4,85305	4,8500
4	2,3482	2,3467
6	1,6362	1,6327

Fuente: M. Matamoros

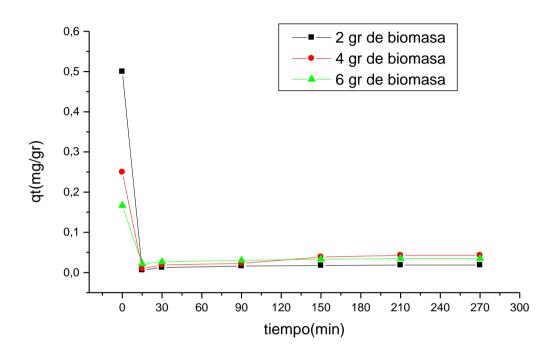
qe exp.=capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/gr)

qe calc.=capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/gr) a un tiempo t

3.3.2. CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE ARSÉNICO (III)

Se puede representar en la gráfica 4 como varía la cantidad de adsorción (qt) expresada en mg gr⁻¹ con el tiempo(s) a diferentes cantidades de biomasa de carbón activo. Esta representación permitió determinar que el arsénico (III) se adsorbe de manera muy lenta en este tipo de carbón activado, de igual manera la adsorción comienza a los 15 minutos.

Gráfico 4 : Variación de la cantidad de adsorción (qt) de Arsénico (III) con el tiempo a diferentes cantidades de biomasa de carbón activado.



3.3.2.1. Modelo cinético de pseudo primer orden y pseudo segundo orden

De igual manera para el ajuste de los datos experimentales del arsénico, se demuestra en la gráfica 5 el modelo cinético de pseudo primer orden para diferentes cantidades de biomasa en la cual sus coeficientes de correlación fueron menores que los del modelo de pseudo segundo orden gráfica 6 por tal motivo establece que existe una quimisorción lenta entre el arsénico (III) y el carbón activado estas comparaciones se muestran en la tabla 4.

Los valores calculados (qe) por el modelo de pseudo primer orden no coinciden con los (qe) de los valores experimentales (Tabla 5), lo inverso ocurre con los datos del modelo de pseudo segundo orden en el cual los valores calculados corresponden a los experimentales por tal razón queda establecido que el modelo que mejor se aplica en la cinética de adsorción del ion arsénico (III) en el carbón activado proveniente de la cascarilla de arroz es el de pseudo segundo orden.

Conociendo que el modelo de pseudo segundo orden es el que mejor se ajusta, se utilizaron sus capacidades de adsorción (qe) y contantes de velocidad (K2) para determinar la velocidad de adsorción inicial (h) parámetros detallados en la (tabla 4); por tal motivo quedo demostrado que con 4 gramos de biomasa de carbón activo debido a su elevada capacidad de adsorción su velocidad de adsorción inicial fue la más alta esta de 1,7706 (mg/gr.min).

Gráfico 5 : Modelo cinético de pseudo primer orden para la adsorción de arsénico (II) en carbón activado.

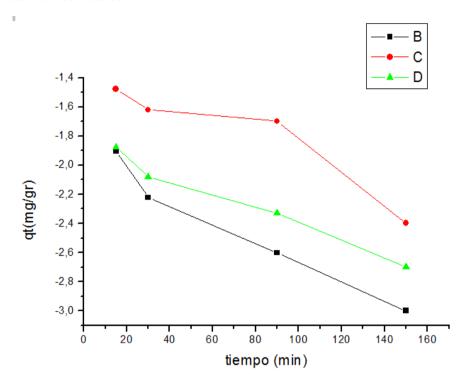
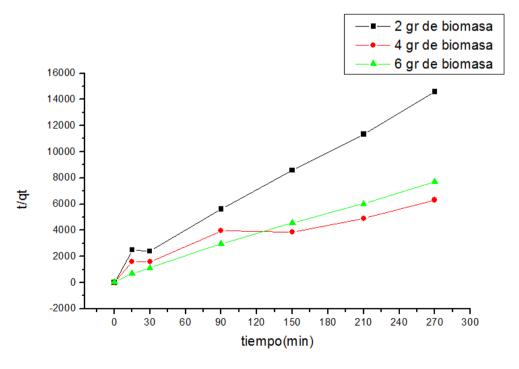


Gráfico 6 : Modelo cinético de pseudo segundo orden para la adsorción de Arsénico (II) en carbón activado.



Fuente: M. Matamoros

Tabla 4: Parámetros obtenidos para ion arsénico (III)

Pseudo primer orden		Pseudo segundo orden			
gr de biomasa	r_1^2	k1(min)	r_2^2	k2 (gr/mg.min)	h (mg/gr.min)
2	0,9665	1,893	0,9906	891,08	0,3049
4	0,8696	1,3574	0,9134	968,88	1,7706
6	0,9796	1,8404	0,9975	241,24	0,2955

 \mathbf{r}^2 = coeficiente de correlación

qt= capacidad de adsorción en equilibrio a un tiempo t

h= velocidad de adsorción inicial (mg/gr. min)

k1: constante de velocidad para modelo pseudo primer orden

K2: constante de velocidad para modelo pseudo segundo orden

Tabla 5 : Comparación de las capacidades de adsorción de parámetros experimentales y parámetros calculados por el modelo de pseudo segundo orden para arsénico (III)

gr de biomasa	qe exp.(mg/gr)	qe calc.
		(mg/gr)
2	0,0185	0,01849
4	0,0427	0,04269
6	0,035	0,0349

Fuente: M. Matamoros

qe exp.=capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/gr)

qe calc.=capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/gr) a un tiempo t

3.4. COMPARACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE PLOMO (II) Y ARSÉNICO (III)

Los datos obtenidos de la ecuación de pseudo segundo orden modelo de mejor ajuste tanto para el plomo (II) como para el arsénico (III) detallaron que los valores de la velocidad de adsorción inicial de plomo (h) 8,694 (mg/gr.min) con 4 gramos de carbón activo fue más alta que la velocidad de adsorción inicial de arsénico (h) 1,7706 (mg/gr.min) con la misma cantidad de carbón activo, biomasas comparadas por su elevada capacidad de adsorción.

4. CONCLUSIONES

- La cascarilla de arroz es uno de los recursos naturales provenientes de la agricultura que más aceptación tiene para la producción de carbón activado, resultando muy eficiente si se la caracteriza con un análisis próximo.
- La cascarilla de arroz resultó ser muy eficiente si se la modifica con ácido fosfórico dando un alto grado de porosidad muy eficaz para la cinética de adsorción.
- El carbón activado procedente de la cascarilla de arroz resultó ser un tipo de biomasa muy eficiente si se le realiza un análisis próximo ,por la alta cantidad de remoción de metales pesados sobre todo del plomo.
- El ion plomo (II) es un metal pesado que se adsorbe muy rápidamente en el carbón activado proveniente de la cascarilla de arroz a excepción del ion arsénico (III) que lo hace en menor velocidad.
- El modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales obtenidos es el modelo
 matemático de pseudo segundo orden en el cual se demuestra que es el que
 mejor describe la cinética de adsorción en carbón activado proveniente de la
 cascarilla de arroz y de esta manera queda comprobado que ha existido
 quimisorción para plomo y arsénico.
- La capacidad de adsorción de plomo y arsénico en este tipo de carbón proveniente de la cascarilla de arroz depende mucho de la concentración inicial y de la cantidad que se agregue de adsorbente.

5. RECOMENDACIONES

- En el momento de la molienda de la cascarilla de arroz tener mucho control en el número de esferas de acero agregadas, porque si hay una sobre carga de estas esferas existe la posibilidad de que el equipo moledor se averíe o también si existe un baja cantidad de esferas agregadas nuestra biomasa puede llegar al punto de quemado (cascarilla inservible).
- Tener en cuenta el tamizado de la cascarilla de arroz ya que esta debe tener un grado de uniformidad casi perfecto para así no tener inconvenientes en la modificación química con ácido fosfórico y a su vez tener una porosidad con alta retención de metales y semimetales.
- Cuando se esté carbonizando la cascarilla de arroz tener mucho cuidado con la temperatura de la mufla ya que esta debe llegar a un límite normativo de 450 °C y si no ocurre esto nuestro carbón obtenido puede que no tenga las características de adsorción correspondiente.
- Al agitar el agua sintética en la cinética de adsorción tener muy en cuenta el tiempo y velocidad de agitación del reactor, la cual debe ser constante ya que si varia puede afectar el análisis respectivo en la remoción de plomo y arsénico en el carbón activado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALARCÓN-HERRERA, M. C. V.-A. y M. T.; Centro. RETENCIÓN DE ARSÉNICO EN HUMEDALES CONSTRUIDOS CON Eleocharis Macrostachya Y Schoenoplectus Americanus. Rev. Int. Contam. Ambient. **2014**, 30 (0188-4999), 143–148.
- Arenas Sosa, I.; López Sánchez, J. L. Espectrofotometría De Absorción. 2004, 41.
- Arroz, C. D. E.; Mecánico, I.; Sc, M. Análisis Comparativo de Las Características Fisicoquímicas de La Cascarilla de Arroz. Sci. Tech. **2007**, No. 37, 6.
- Bustamante Alcántara, E. Adsorción de Metales Pesados En Residuos de Café Modificados Químicamente, 2011.
- Chávez C; Castro, J.; Díaz-barriga, M.; Monroy, de la P. P. S. MODELO CONCEPTUAL DE RIESGO AMBIENTAL POR ARSÉNICO Y PLOMO EN EL DISTRITO DE SANTA MARÍA DE LA PAZ, SAN LUIS POTOSÍ, MÉXICO. e-Gnosis **2011**, 9 (1665-5745), 1–25.
- E. Quiñones, C. Tejada, C. Arcia, V. R. REMOCIÓN DE PLOMO Y NÍQUEL EN SOLUCIONES ACUOSAS USANDO BIOMASAS LIGNOCELULÓSICAS: UNA REVISIÓN. Rev. U.D.C.A Act. Div. Cient. **2013**, 16 (2), 479–489.
- E. Ruiz, M. A. ACUMULACION DE ARSENICO Y METALES PESADOS EN MAIZ EN SUELOS CERCANOS A JALES O RESIDUOS MINEROS. Rev. Int. Contam. Ambient. **2012**.
- Enrique, M.; Cogollo, H.; Luis, J.; Negrete, M. Trihalometanos Y Arsénico En El Agua de Consumo En Los Municipios de Chinú Y Corozal de Colombia: Evaluación Del Riesgo a La Salud. ingeniería **2016**, 3461.
- Flores, A. B.; Ibrain, L.; Hernández, O.; Moreno, J. D.; González, R. B.; Páez, R. S.; Armando, M.; Pérez, A. Remoción De Plomo (Ii) En Vidrio Volcánico Y Propuesta De Adsorbedor Por Etapas. Rev. Int. Contam. Ambie **2014**, 30 (2), 167–175.
- G, V. G. V. H. M.; Ale, N.; Yipmantin, A.; Guzmán, E. L.; Pumachagua, R. H. CÁSCARAS DE CÍTRICOS. **2010**, 13, 71–78.
- Ii, P.; Ii, N.; Vi, C. Remoción de Pb (II), Ni (II) Y Cr (VI) En Soluciones Acuosas Usando Matrices Modificadas Químicamente in Solutions Using Support Chemically Modified. **2014**, 12 (2), 7–17.
- Laura, M.; Beltrán, S.; Calderón-mólgora, C. Remoción de Arsénico Mediante Procesos de Membrana. Tecnol. y ciencias del agua **2012**.
- M. Rentería, L. Ramírez, N. Aguilar, H. Rubio, C. Pinedo, C. S. Remoción de Plomo En Solución Acuosa Por La Cáscara de Naranja (Citrus Sinensis). Investig. Cienc. **2014**, 22 (63), 17.
- M.Francisca, F. REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA MEDIANTE PROCESOS DE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN Franco M . FRANCISCA * Y Magalí Evelín CARRO PÉREZ Departamento de Construcciones Civiles FCEFyN-UNC , Universidad Nacional de Córdoba (UNC) Y Consejo Nacional de Investigaciones. **2014**, 30 (2), 177–190.

- Marrugo, L.; Urango, D. SIMULTANEOUS BIOSORPTION OF LEAD AND CADMIUM FROM AQUEOS SOLUTION BY FUNGAL BIOMASS Penicillium Sp. **2014.** No. 76.
- Milena Rodríguez, Y.; Paola Salinas, L.; Alberto Ríos, C.; Yolanda Vargas, L. Adsorbentes A Base De Cascarilla De Arroz En La Retención De Cromo De Efluentes De La Industria De Curtiembres. biotecnolgía en el Sect. Agropecu. y Agroindustrial **2012**, 1 (1), 146. 156.
- Montoya, E. A. R., Hernández, L. E. M., Escareño, M. P. L., & Balagurusamy, N. Impacto Del Arsénico En El Ambiente Y Su Transformación Por Microorganismos. Terra Latinoam. **2015**, 33 (2), 103–118.
- N. Rincón, W. Ramirez, L. Mojica, D. Blanco, L. Giraldo, J. M. OBTENCIÓN DE CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE SEMILLAS DE EUCALIPTO, POR ACTIVACIÓN QUÍMICA CON H 3 P O 4 .CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE FENOL DESDE SOLUCIÓN ACUOSA. Ing. y Compet. **2014**, 16 (0123-3033), 207–219.
- O. Mancilla, H. Ortega, C. Ramirez-Ayala, E. Uscanga, R. Ramos, A. R. METALES PESADOS TOTALES Y ARSÉNICO EN EL AGUA PARA RIEGO DE PUEBLA Y VERACRUZ, MÉXICO. Rev. Int. Contam. Ambient. **2012**.
- Ordáz, G. H.; Castruita, M. A. S.; Álvarez, L. C.; Pico, G.; Nuncio, R. A. A.; Fortis, M.; González, G. COMPORTAMIENTO DEL ARSÉNICO EN SUELOS DE LA REGIÓN LAGUNERA DE COAHUILA, MÉXICO. Terra Latinoam. **2013**, 295–303.
- Ortega, G. C. C. Remoción de Pb 2 + En Disolución Acuosa Sobre Carbón Activado En Polvo: Estudio Por Lote Removal of Pb 2 + in Aqueous Solution on Powdered Activated Carbon: Batch Study. **2011**, 9 (1), 59–68.
- Prada, A.; Cortés, C. E. La Descomposición Térmica De La Cascarilla De Arroz: Una Alternativa De Aprovechamiento Integral. Orinoquia **2010**, 14 (2 sup), 155–170.
- Quijano, C.; Albarracin, J.; Pereira, X. Producción de Carbón Activado Y Sílice a Partir de Cascarilla de Arroz Una Revisión. Sci. Tech. **2013**, 18 (2), 422–429.
- Ramirez Franco, J. H.; Enríquez Enríquez, M. K. Remoción de Plomo (II) Usando Lignina Obtenida a Partir Del Procesamiento Del Seudotallo de Plátano. Acta Agronómica **2015**, 64 (3), 209–213.
- Ramirez, A. Exposición Ocupacional Y Ambiental Al Arsénico Actualización Bibliográfica Para Investigación Científica. An. la Fac. Med. **2013**, 74 (3), 237–247.
- Rios, P. CINÉTICA DE BIOADSORCIÓN DE ARSÉNICO UTILIZANDO CÁSCARA DE BANANO MADURO EN POLVO, 2014.
- Rojas-chaves, P.; Vargas-benavides, M. J.; Araya-, A.; Valverde-cerdas, J.; Romero-esquivel, L. G. Estudio de Remoción de Arsénico En Agua Potable a Nivel Domiciliar Mediante Oxidación Solar Y Coagulación-Floculación. Tecnol. en Marcha **2015**, 28, 55–64.
- Silva, L. G. Arsénico, El Elemento Inclasificable. Educ. Quim. **2013**, 24 (EXTRAORD. 2), 495–500.
- Solís Fuentes, J. A.; Morales Téllez, M.; Ayala Tirado, R. C.; Durán de Bazúa, M. D. C.

Obtención de Carbón Activado a Partir de Residuos Agroindustriales Y Su Evaluación En La Remoción de Color Del Jugo de Caña. Red Rev. Cient. América Latína, el Caribe, España y Port. **2012**, 27 (1), 36–48.

Valencia, J. S.; Castellar, G. C. Predicción de Las Curvas de Ruptura Para La Remoción de Plomo (II) En Disolución Acuosa Sobre Carbón Activado En Una Columna Empacada. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia **2013**, 66, 141–158.

Valenzuela Barrientos, W.; La Rosa-Toro Gómez, A.; Oré Jiménez, F.; Lavado Meza, C.; Bendezú Montes, S. BIOSORCIÓN DE Pb (II) DE AGUAS RESIDUALES DE MINA USANDO EL MARLO DE MAÍZ (Zea Mays). **2015**, 81 (2).

Vera, V.; Morocho, D. EVALUACIÓN DE ADSORCIÓN DE PLOMO Y MERCURIO EN CARBÓN ACTIVADO PROVENIENTE DE LA CASCARILLA DE ARROZ, 2015, Vol. 1.

W. Rondón, A. Sifontes, D. Freire, M. Quintal, E. Cañizales, F. Méndez, L. Llovera, Y. Diaz, J. B. Remoción de Plomo En Soluciones Acuosas Empleando Nanoaluminofosfatos Amorfos. Rev. Ambient. e Agua **2014**, 10 (3), 60–70.

ANEXOS

Figura 9 : Planta procesadora de arroz (Proasem)



Figura 10 : Modificación de la cascarilla de arroz con ácido fosfórico al 85 porciento



Figura 11 : Pesada de carbón activado



Figura 12 : Agitación de Aguas sintéticas de plomo (II) y Arsénico (III)



Figura 13 : Standard de Plomo



Figura 14 : Standard de Arsénico

