Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ingeniería

Colegio de Ingeniería Textil

Eliminación de colorantes textiles utilizando carbones activados preparados a partir de semilla de chirimoya

Tesis que presenta

Esmeralda Gómez Merino

Para obtener el Título de Licenciado en Ingeniería Textil

Directora de Tesis

Dra. Alejandra Alicia Peláez Cid

Puebla, Pue. Abril 2020

BUAP

Oficio D-SA 1360/2019

C. ESMERALDA GÓMEZ MERINO
PASANTE DE LA CARRERA DE INGENIERÍA TEXTIL
Presente.

En atención al Tema de Tesis que puso Usted a consideración de la Coordinación de Área y de esta Secretaría Académica en coordinación con la Dirección de ésta Facultad de Ingeniería, dentro del marco de Titulación por Examen Profesional, como medio de Titulación se dio revisión y se ha autorizado el tema denominado:

"ELIMINACIÓN DE COLORANTES TEXTILES UTILIZANDO CARBONES ACTIVADOS PREPARADOS A PARTIR DE SEMILLAS DE CHIRIMOYA".

Por lo anterior hacemos de su conocimiento que se asigna como asesor a la Dra. Alejandra Alicia Peláez Cid.

Sin más por el momento, le envío la seguridad de mi consideración más distinguida.

Atentamente
"Pensar bien, para vivir mejor"
H. Puebla de Z. a 13 de junio de 2019

M. en I. Fernando Daniel Lazcano Hernández
Director

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA · 1578 · FACULTAD DE INGENIERÍA DIRECCIÓN

M'FDLH/M'JAJT/BARV
C.c.p. Interesado
C.c.p. Archivo

Facultad de Ingeniería
Blvd. Valsequillo y Av. San Claudio s/n, edif. ING - 4, Col. San Manuel, Ciudad Universitaria, Puebla, Pue. C.P. 72570
01 (222) 229 55 00 Ext. 7610

Asunto: Autorización de impresión

M. en I. FERNANDO DANIEL LAZCANO HERNÁNDEZ

DIRECTOR DE LA FACULTAD INGENIERÍA DE LA B.U.A.P

P R E S E N T E

La que suscribe: **DRA. ALEJANDRA ALICIA PELÁEZ CID**, asesora del tema de tesis denominado:

ELIMINACIÓN DE COLORANTES TEXTILES UTILIZANDO CARBONES ACTIVADOS PREPARADOS A PARTIR DE SEMILLAS DE CHIRIMOYA

Presentado por la **C. ESMERALDA GÓMEZ MERINO**, pasante de la carrera de Ingeniería Textil y en atención al oficio número D-SA 1360/2019 de fecha 13 de junio de 2019, me permito informar a usted que después de haber revisado cuidadosamente el contenido temático, la metodología, la redacción y la ortografía de la tesis correspondiente, no tengo inconveniente en **autorizar la impresión** de la misma.

Asimismo, solicito tenga bien autorizar el jurado para su Examen Profesional.

Lo que hago de su conocimiento para los efectos legales a que haya lugar.

ATENTAMENTE

Puebla, Pue., 2 de abril de 2020

DRA. ALEJANDRA ALICIA PELÁEZ CID

ASESORA

C.c.p.- Exámenes profesionales

Interesada

Archivo

El presente trabajo de tesis se realizó en el laboratorio de Ingeniería Ambiental del Laboratorio Integral de la Facultad de Ingeniería de la BUAP, bajo supervisión de la Dra. Alejandra Alicia Peláez Cid.

Los análisis de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Superficie específica por adsorción de N_2 se realizaron en el Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la UAEH bajo la supervisión de la Dra. Ana María Herrera González.

Agradecimientos

La autora de la presente tesis expresa sus agradecimientos:

A la VIEP por otorgarme la beca para promover la investigación y el interés por los estudios de posgrado entre los estudiantes de licenciatura y del proyecto de investigación desarrollado en la presente tesis.

A la Dra. Alejandra Alicia Peláez Cid por brindarme la oportunidad, el tiempo para aprender y trabajar con ella durante mi estancia de servicio social y desarrollo de la presente tesis.

A la Dra. Ana María Herrera González de la UAEH por el apoyo brindado en la realización de algunos de los análisis de caracterización de los carbones activados sintetizados.

A Diana Laura López Hernández, mi compañera durante mi estancia en el laboratorio, por su apoyo obsequiándome la materia prima para la preparación de los carbones.

A la maestra María Luisa Castellanos Cabrera por su apoyo durante la universidad.

Al maestro Ángel Juárez Torres por su apoyo y las facilidades que me brindó durante mi estancia en la universidad, así como en el proceso de titulación.

A los miembros del jurado y revisores de mi tesis:

Dra. Alejandra Alicia Peláez Cid

M. V. Ángel Juárez Torres

M.I. María Luisa Castellanos Cabrera

Dedicatorias

Primero que nada, a Dios por permitirme llegar a este punto de mi vida, guiarme y cuidarme en el camino.

A mis papás que me han apoyado tanto económicamente como emocionalmente con sus diversos consejos, sugerencias, frases de aliento o motivación, cariño y paciencia para lograr todas mis metas, no sólo las escolares.

A mis hermanos Aldo y Oldahir que me han acompañado en mi formación académica, dándome palabras de motivación y cuidándome.

A mi familia en general que me han apoyado en algún momento con las diferentes actividades que me vi necesitada a realizar durante mi estancia en la universidad.

Doy gracias a la Dra. Alejandra Alicia Peláez Cid por sus enseñanzas brindadas desde el aula de clases, como posteriormente en la realización de servicio social, proyectos y realización de la tesis. Por permitirme aprender de ella, motivarme a crecer no sólo escolarmente, sino como persona y seguir aprendiendo, siendo la Dra. Alicia mi ejemplo a seguir.

A Juan Antonio, Diana Laura, Carolina y Ariadna, pareja, amigos y compañeros que me han acompañado, apoyado y motivado durante mi formación escolar.

A todos los profesores que han compartido sus conocimientos dentro o fuera de un aula de clases, que ha sido de gran apoyo para mi formación profesional.

Comunicaciones Derivadas

Se participó en el programa Haciendo Ciencia en la BUAP Primavera 2019, mismo que se llevó a cabo del 11 de febrero al 09 de mayo de 2019. Con el proyecto de investigación: “Preparación de carbones activados a partir de residuos vegetales y su aplicación en la eliminación de colorantes textiles”, bajo la asesoría de la Dra. Alejandra Alicia Peláez Cid.

Se participó en el XXVIII International Materials Research Congress del 18 al 23 de agosto del 2019 en Cancún, México, con el trabajo “Optimization of the conditions for the preparation of adsorbents from custard apple seeds and its application in the removal of textile dyes”.

Artículo enviado a la Revista Internacional de Contaminación Ambiental, UNAM, para su evaluación y publicación. “Preparación de adsorbentes a partir de semilla de chirimoya y su aplicación en la adsorción de colorantes textiles” Alejandra Alicia Peláez Cid, Diana Laura López Hernández, Esmeralda Gómez Merino, Ana María Herrera González

Resumen

En el presente trabajo de tesis se presenta la preparación, caracterización y aplicación de dos carbones activados sintetizados a partir de las semillas de chirimoya (CarChiQC600 y CarChiQE600). La materia se obtuvo después de consumir las chirimoyas. Se describe la forma de preparación y la caracterización de los dos carbones. Así como las diferentes pruebas de adsorción que se realizaron en sistemas estáticos y continuos, para lo cual se emplearon soluciones acuosas con cinco colorantes básicos y el tratamiento de dos aguas residuales con colorantes de distintas tonalidades de azul.

También se empleó adicionalmente el proceso de coagulación-floculación con la finalidad de que la calidad del agua residual mejorara más, en comparación con la aplicación de la adsorción solamente.

Se determinó la mejor relación masa de adsorbente contra volumen de solución para optimizar el consumo de carbón durante la adsorción. También se realizaron pruebas de adsorción competitiva con soluciones modelo binarias.

Índice

	Pág.
Capítulo 1 Introducción	1
Objetivos	4
Hipótesis	4
Justificasión	5
Capítulo 2 Marco teórico	7
2.1 Colorantes	7
2.1.1 Historia de los colorantes	8
2.1.2 Clasificación de los colorantes	8
2.1.2.1 Clasificación de los colorantes por su procedencia	9
2.1.2.2 Clasificación de los colorantes de acuerdo al Colour Index	9
2.1.2.2.1 Clasificación de los colorantes por su aplicación	10
2.1.2.2.2 Clasificación de los colorantes por su estructura química	12
2.2 Aguas residuales textiles	13
2.3 Métodos de tratamiento para aguas residuales textiles	13
2.3.1 Coagulación-floculación	14
2.3.1.1 Prueba de jarras	16
2.3.1.2 Sedimentación	17
2.3.1.3 Sedimentación de partículas floculantes	18
2.3.2 Adsorción	18
2.3.2.1 Proceso de adsorción	19
2.3.2.2 Cinética de adsorción	20
2.3.2.3 Isotermas de adsorción	22
2.3.2.4 Factores que influyen en la adsorción	24
2.3.2.5 Carbón activado	25
2.3.2.6 Caracterización	25
2.3.2.7 Preparación del carbón activado	26
2.3.2.8 Aplicaciones del carbón activado	27
2.4 Parámetros de calidad del agua	28
2.4.1 Olor y sabor	28
2.4.2 Color	28
2.4.3 Potencial Hidrógeno (pH)	29
2.4.4 Conductividad	29
2.4.5 Sólidos	30
2.4.6 Demanda química (DQO) y bioquímica de oxígeno (DBO)	31
2.5 Espectrofotometría	31
Capítulo 3 Experimental	35
3.1 Chirimoya	35
3.2 Preparación de los carbones activados	36
3.3 Porcentaje de humedad	37
3.4 Cenizas	38
3.5 Punto de carga cero	39
3.6 Microscopía electrónica de barrido	40
3.7 Densidad aparente	40
3.8 Colorantes seleccionados	41

3.9 Cinética de adsorción 43
3.10 Adsorción estática 43
3.11 Adsorción de colorantes en soluciones binarias 44
3.12 Curvas de calibración 45
3.13 Isotermas de adsorción 46
3.14 Determinación de la superficie específica de los carbones por adsorción de azul de metileno (BB9) 47
3.15 Determinación de la superficie especifica de los carbones por adsorción de N_2 48
3.16 Tratamientos aplicados al agua residual 48
3.16.1 Tratamiento del agua residual por coagulación-floculación (Prueba de jarras) 49
3.16.2 Tratamiento del agua residual combinando dos técnicas 50
3.17 Parámetros considerados en la calidad del agua residual 50
3.18 Adsorción en sistemas de flujo o continuos 51
3.19 Equipo utilizado 52
Capítulo 4 Resultados y discusión 53
4.1 Características de los carbones activados preparados a partir de semillas de chirimoya 53
4.2 Punto de carga cero 54
4.3 Microscopía electrónica de barrido 55
4.4 Densidad aparente 56
4.5 Cinética de adsorción 56
4.6 Adsorción estática 57
4.7 Adsorción de colorantes en soluciones binarias 58
4.8 Regeneración en la adsorción estática 59
4.9 Isotermas de adsorción 60
4.10 Determinación de la superficie específica de los carbones por adsorción de N_2 y adsorción de azul de metileno (BB9) 62
4.11 Tratamiento aplicado al agua residual 64
4.11.1 Tratamiento del agua residual por coagulación-floculación 64
4.11.2 Tratamiento del agua residual por adsorción 64
4.12 Parámetros considerados en la calidad del agua residual 64
4.12.1 pH 65
4.12.2 Conductividad 65
4.12.3 Color 66
4.12.4 Sólidos suspendidos (SS) y Sólidos totales (ST) 67
4.12.5 Demanda Química de Oxígeno (DQO) 68
4.12.6 Calidad del agua residual tratada 68
4.13 Adsorción en un sistema de flujo 69
Conclusiones 70
Referencias 71

Índice de tablas

Tabla	Contenido	Pág.
1	Uso de diferentes colorantes en fibras textiles	12
2	Clasificación de los colorantes por su estructura química con sus respectivos números de constitución	12
3	Longitudes de onda de absorción de radiación en la región visible	33
4	Características de los colorantes estudiados	42
5	Equipo utilizado	52
6	Características de los carbones activados	53
7	Cinética de adsorción de pseudo segundo orden para cada colorante en los dos carbones	57
8	Parámetros de Langmuir de colorantes básicos sobre los carbones	61
9	Superficie específica de los carbones sintetizados	62
10	Calidad de las aguas residuales	68

Índice de figuras

Figura	Contenido	Pág.
1	Agitador múltiple para prueba de jarras	16
2	Representación esquemática de la longitud de onda	33
3	a) Aspecto de la chirimoya y b) de las semillas	35
4	Partes que constituyen las semillas de chirimoya a) cascarilla y b) embrión	36
5	Rampa de calentamiento durante la carbonización	36
6	Aspecto físico de las cenizas a) cascarilla y b) embrión	39
7	Curvas de calibración de colorantes en solución acuosa	46
8	Equipo de jarras con muestra de agua residual	50
9	Aspecto físico de los carbones a) CarChiQC600 y b) CarChiQE600 después de la carbonización	54
10	pH_{pzc} de los carbones preparados	54
11	Aspecto superficial de los carbones CarChiQC600 a) 200X, b) 1000X y CarChiQE600 c) 200X y d) 1000X	55
12	Cinética de adsorción de los colorantes sobre a) CarChiQC600 y b) CarChiQE600	56
13	Adsorción de colorantes básicos en solución acuosa con una concentración de 300 mg/L de los colorantes sobre los carbones a) CarChiQC600 y b) CarChiQE600	58
14	Adsorción de colorantes básicos en soluciones binarias en los carbones a) CarChiQC600 y b) CarChiQE600	59
15	Comparación de la capacidad de adsorción sin regenerar y después de la regeneración a) CarChiQC600 y b) CarChiQE600	60
16	Isotermas de adsorción de colorantes básicos sobre a) CarChiQC600 y b) CarChiQE600	61
17	Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para a) CarChiQC600 y b) CarChiQE600	63
18	Comparación de pH para las aguas residuales antes y después de los tratamientos a) turquesa y b) azul	65
19	Comparación de conductividad para las aguas residuales antes y después de los tratamientos a) turquesa y b) azul	66
20	Comparación del color para las aguas residuales antes y después de los tratamientos a) turquesa y b) azul	66
21	Sólidos suspendidos y totales para el agua residual a) turquesa y b) azul respectivamente	67
22	Comparación de la DQO para las aguas residuales antes y después de los tratamientos a) turquesa y b) azul	68
23	Sistema de flujo con CarChiQC600	69

Abreviaturas

Clave	Significado
A	Absorbancia
α	Coeficientes de absortividad
a_t	Cantidad adsorbida al tiempo t
a_{eq}	Cantidad adsorbida cuando se alcanza el equilibrio de adsorción
a_m	Capacidad de la monocapa
b	Longitud de paso de la luz a través de la solución
BB3	Azul Básico 3
BB9	Azul Básico 9
BR18	Rojo Básico 18
BV3	Violeta Básico 3
BY28	Amarillo Básico 28
BET	Brunauer-Emmet-Teller
c	Constante de velocidad de la luz
C	Concentración
C_{eq}	Concentración de equilibrio
C.I.	Colour Index
CarChiQC600	Carbón de cascarilla de semillas de chirimoya activado quimicamente con H_3PO_4 y carbonizado a 600 °C
CarChiQE600	Carbón de embrión de semillas de chirimoya activado quimicamente con H_3PO_4 y carbonizado a 600 °C
$D_{PromPoro}$	Diámetro promedio de poros
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DQO	Demanda química de oxígeno
ε	Coeficientes de absortividad molar
FD	Factor de dilución
H	Velocidad de adsorción
J5	Jarra 5
k_1	Constante de cinética de adsorción de pseudo primer orden
k_2	Constante cinética de adsorción de pseudo segundo orden
K_F	Constante de Freundlich
K_L	Constante de Langmuir
λ	Longitud de onda
I_i	Intensidad de radiación incidente
I_t	Intensidad de radiación transmitida
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
M	Concentración molar
NOM	Materia Orgánica Natural
PC	Peso de ceniza
pH	Potencial Hidrógeno
pH_{pzc}	Punto de carga cero
PH	Peso del material humedo
PS	Peso del material seco
R^2	Coeficiente de correlación

R_L	Parámetro de equilibrio
S_{BB9}	Superficie específica (adsorción de BB9)
S_{BET}	Superficie específica de BET (adsorción de N_2)
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SD	Sólidos disueltos
SS	Sólidos suspendidos
ST	Sólidos totales
SOC	Compuestos orgánicos sintéticos
t	Tiempo de contacto entre el adsorbente y el adsorbato
ν	Frecuencia
VA	Volumen de agua
VAC	Volumen de la alícuota o solucion de colorante
$V_{\mu P}$	Volumen de los microporos
V_{MesoP}	Volumen de los mesoporos
V_{TP}	Volumen total de poro
VT	Volumen total
W.W.	Agua residual

Capítulo 1

Introducción

El agua es un recurso de suma importancia para la humanidad, el cual se ha visto afectado por los niveles elevados de consumo y contaminación, la industria es una de las principales responsables de su contaminación, dando como resultado que su calidad disminuya considerablemente.

La escases del agua es un tema que preocupa a nivel mundial, las causas de tal problemática son muy diversas. Entre algunas de esas causas se tienen: la sobreexplotación de los mantos acuíferos debido al alto consumo del agua durante las actividades agropecuarias (69%) e industriales (19%) y el uso desmedido y desperdicio que se hace de este recurso en las grandes ciudades (12%). Aunado al consumo excesivo del agua, se presenta simultáneamente el problema de su contaminación [1].

El agua residual es un residuo peligroso y no puede ser usada directamente por otros, su descarga directa modifica varias características de los cuerpos de agua receptores tales como el color, penetración de la luz, demanda química y bioquímica de oxígeno, pH, temperatura y turbiedad [2].

Debido a esto, en la actualidad se realizan diferentes esfuerzos para resolver el problema de su contaminación, eficientando una gran variedad de métodos de tratamiento para eliminar los contaminantes presentes y mejorar la calidad del agua. Particularmente, la industria textil genera efluentes altamente contaminados y coloridos, que contienen además de los colorantes utilizados durante el proceso de teñido, una gran cantidad de productos químicos y agentes surfactantes.

Aunque existen diversos métodos de tratamiento de los efluentes industriales como son los electroquímicos, la coagulación – floculación, la oxidación avanzada o los métodos biológicos. La adsorción utilizando carbón activado ha probado ser un método económicamente viable debido a la eficiencia en la retención de una gran variedad de contaminantes sobre la superficie de los carbones activados [3].

El carbón activado tradicionalmente se produce a partir de la madera, carbón mineral, cáscara de coco y huesos. Su preparación utilizando madera, origina la tala inmoderada de bosques, lo que conduce al deterioro ambiental de amplias regiones del planeta.

Para reducir este problema se ha propuesto, el uso de sólidos orgánicos naturales. Se han publicado una serie de artículos haciendo mención de los diversos carbones activados que se han producido a partir de materiales orgánicos como son: la mazorca de maíz, hojas de palma, semillas de frutas, corteza de diversos árboles, paja de trigo, tallos de algodón y de girasol [4]. Al preparar carbones activados a partir de residuos vegetales su costo disminuye, ya que la adquisición de la materia prima no implica un desembolso monetario.

Durante este siglo, las investigaciones se enfocan, teniendo como objetivo la evaluación de sustitutos de la materia prima para la preparación del carbón como el adsorbente para la eliminación de compuestos coloreados [4].

El carbón activado es uno de los adsorbentes más utilizados en el proceso de eliminación de contaminantes industriales, compuestos orgánicos, metales pesados, herbicidas y colorantes entre muchos otros compuestos tóxicos [5].

México se encuentra dentro de los quince países del mundo con el mayor comercio de textiles y prendas de vestir, lo que agrava la problemática de contaminación de sus ríos, por lo que la implementación de tratamientos eficientes de los efluentes textiles altamente coloridos después de los procesos de teñido es una necesidad [6].

La industria textil se encuentra entre las industrias estratégicas más importantes en el estado de Puebla [7], empleando grandes volúmenes de agua, después de los procesos de acabado, los cuales son descargados en alcantarillas o ríos, sin un tratamiento previo efectivo, el cual reduzca la gran cantidad de contaminantes presentes.

Al proponer nuevos precursores para la preparación de los carbones activados se deben realizar diferentes pruebas para conocer su eficiencia en el tratamiento del agua residual conteniendo colorantes textiles.

Se deben optimizar las condiciones de preparación para lograr obtener carbones activados con una superficie específica elevada.

También se debe realizar la caracterización del carbón elaborado, para ampliar los conocimientos sobre su estructura y la forma de interacción con las moléculas de colorante. Con la preparación de los carbones activados utilizando residuos vegetales se contribuye con una opción, menos costosa, para el tratamiento de las descargas del agua residual de la industria textil, reduciendo el impacto ambiental y mejorando la calidad de vida tanto acuática como humana.

El alcance de este trabajo es la preparación, caracterización de carbones activados químicamente a partir de un residuo vegetal, las semillas de chirimoya, y su empleo en la eliminación de colorantes textiles presentes en soluciones acuosas de forma individual, en mezclas y en el tratamiento de agua residual, mediante el montaje de sistemas estáticos. Con la caracterización de los carbones preparados se determinarán sus propiedades fisicoquímicas y se correlacionaran con su capacidad de adsorción. Además, se considerará la posibilidad de su regeneración para que estos sean reutilizados en sistemas estáticos y de flujo.

Objetivos

Objetivo general

Preparar carbones activados a partir de un residuo vegetal, las semillas de chirimoya.

Objetivos específicos

1. Emplear los carbones en la eliminación de colorantes textiles presentes en soluciones acuosas ya sea de forma individual o en mezcla.
2. Caracterizar fisicoquímicamente los carbones preparados.
3. Eliminar colorantes textiles presentes en aguas residuales provenientes del proceso de teñido y mejorar la calidad del agua, después de ser tratada.

Hipótesis

Los carbones activados preparados a partir de semillas de chirimoya removerán los colorantes textiles presentes en soluciones acuosas, así como en el agua residual proveniente del sector textil, por medio del método de adsorción.

Justificación

La carrera de ingeniería textil tiene como objetivo formar ingenieros textiles con conocimientos en la disciplina textil, sobre los diversos procesos que se llevan a cabo dentro de este ramo como son: Fibrología, hilatura, tejido, no tejidos, teñido, acabados y confección, mediante el dominio de teorías y métodos de aplicación eficiente de acuerdo a la tecnología, el mercado y de la sociedad a nivel nacional e internacional, así como la mejora continua de los procesos, para incrementar la producción.

Cada uno de estos procesos emplea diversos recursos para que pueda ser realizado, ya sean materiales, energía, mano de obra, etc., simultáneamente se producen distintos residuos ya sean, sólidos, líquidos o gaseosos, esto dependerá del proceso en particular. En los procesos de teñido, estampe o acabados, los principales desechos se presentan en forma líquida, esto ocurre porque se requieren relaciones de baño elevadas para que la maquinaria pueda trabajar, esto con lleva el uso de grandes volúmenes de agua para poder llevarlos a cabo.

El agua es un recurso natural vital y finito, de suma importancia para todos los seres vivos. Actualmente se vive una situación preocupante, principalmente por este líquido tan valioso, este es un tema de suma importancia para todos los seres humanos en conjunto, en particular debería de ser un tema de mayor interés para la juventud, ya que, de no tomar medidas correctivas, enfrentara con este grave problema ambiental si no se comienza a trabajar en esto, buscando retrasar los cambios que se producirán por la contaminación, puesto que ya no habrá posibilidad de un cambio reversible.

Dentro de la formación académica del estudiante de ingeniería textil se busca hacer consciencia del deterioro ambiental que los procesos industriales textiles originan a su alrededor. Para lograr la sustentabilidad del medio ambiente debemos mejorar los procesos dentro de la industria textil considerando la reducción de desechos y proponer sistemas de tratamiento de las aguas residuales eficientes y económicos, que reduzcan el impacto ambiental producido por la industria textil.

El presente trabajo de tesis se enfoca en eliminar colorantes textiles del agua y mejorar la calidad del agua residual, después de su uso dentro de la industria textil e incluso poder reutilizarla. Para lo cual se propone el uso de carbones activados preparados a partir del residuo de la chirimoya, sus semillas.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1 Colorantes

Los colorantes se definen como los compuestos que, al aplicarse a un sustrato, ya sea fibra textil, cuero, papel, plástico o alimento los dotan de color. Los colorantes son sustancias empleadas en el proceso de teñido, su finalidad principal es dar color a los textiles.

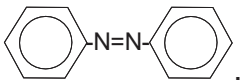
Una de las características de los colorantes es que deben ser partículas pequeñas, solubles en agua o en otro medio para penetrar en la fibra, la permanencia de este sobre el textil dependerá del tipo de colorante empleado, de la fibra por teñir y del método que se empleó en el proceso de teñido [8].

Las moléculas de los colorantes están constituidas por tres grupos principalmente:

1. Cromóforo
2. Cromógeno
3. Auxocromo

El cromóforo que es el encargado de absorber la luz, dándole la propiedad de color a la molécula. Los cromógenos que contienen al cromóforo son estructuras insaturadas. Los auxocromos, que se encargan de darle afinidad por la fibra, intensifican o modifican el color y también se encargan de solubilizar a la molécula de colorante.

Los cromóforos más comunes son: Azo -N=N-, nitroso -N=O, nitro $-NO_2$, arilmetino -CH=Ar, metino -CH=, iminoquinona -N=Ar y antraquinona -O=Ar.

El cromógeno más común en los colorantes es el azobenceno 

.

Los grupos funcionales auxocromos más comunes son: oxidrilo -OH, amina 1ª $-NH_2$, amina 2ª $-NHCH_3$, amina 3ª $=N^+(CH_3)_2$, acido carboxílico -COOH y ácido sulfónico $-SO_3H$.

Los colorantes representan una clase importante de compuestos químicos producidos en todo el mundo en grandes cantidades, más de $7x10^8$ kg por año y se utilizan en muchas industrias, tales como alimenticia, cosmética, papel, farmacéutica, tintas de impresión, textil, curtiduría y otras. Entre estas aplicaciones, la industria textil consume el 50% de la producción total de colorante [9].

2.1.1 Historia de los colorantes

Hasta finales del siglo XIX los colorantes orgánicos utilizados en cualquier aplicación eran de origen natural, se obtenían de plantas, árboles y líquenes, algunos de insectos y otros de moluscos. Estos colorantes naturales se han utilizado durante milenios. Algunos de estos colorantes naturales pueden extraerse con agua y dan una disolución coloreada que puede transferir el color a una o más fibras directamente.

A mediados del siglo XIX se produjo un cambio fundamental en la utilización de los colorantes naturales, estimulado por el descubrimiento de una anilina, la mauveina, por W. H. Perkin en 1856, año que se considera como el principio de la industria de los colorantes sintéticos, aunque no fue el primer colorante orgánico sintético producido en el laboratorio, ni tampoco el primero en ser fabricado industrialmente. Hasta 1920 aproximadamente, la fabricación de colorantes constituyó la clave de la totalidad de la industria química. La fabricación sistemática de los colorantes no sólo dio lugar al incremento de los conocimientos teóricos y prácticos, sino que se pusieron a punto nuevos procedimientos en otros muchos campos de la industria química, con objeto de conseguir los productos necesarios en cantidades suficientes y a bajos precios [10].

2.1.2 Clasificación de los colorantes

Se ha reportado un número muy grande de colorantes (aproximadamente 5000) para colorear muy pocos tipos de fibras diferentes (celulósicas, proteicas y químicas). En parte es debido a las exigencias de una fibra dada sobre la estructura química del colorante, por lo que se necesitan diferentes tipos de colorantes para colorear

materiales diferentes, otra de las razones que también es importante reside en la gran diversidad de los usos finales de los artículos acabados, considerando el precio de estos para determinados productos [10].

Difícilmente se puede admitir una sola clasificación que reúna todas las condiciones y características necesarias para poder estudiar los materiales colorantes, ya que depende del criterio que previamente se adopte como fundamento de la misma.

2.1.2.1 Clasificación de los colorantes por su procedencia

Al considerar la procedencia de los colorantes, se pueden clasificar en naturales y sintéticos.

Colorantes naturales: Son aquellos que se extraen de materiales que ofrece la naturaleza, este tipo de colorantes se subdivide en orgánicos e inorgánicos, según se obtengan del reino vegetal o animal y del reino mineral.

Colorantes sintéticos: Son colorantes que se sintetizan a nivel industrial, en el siglo pasado estos colorantes se impusieron en el mercado textil, debido al impulso dado por la moda informal y la expansión del color en la ropa femenina, entre otros factores. Este tipo de colorantes son considerados los más importantes en la actualidad [10].

2.1.2.2 Clasificación de los colorantes de acuerdo al Colour Index (C. I.)

Todos los colorantes naturales tienen un nombre individual sencillo, pero a finales del siglo XIX empezaron a fabricarse colorantes nuevos con sus propios nombres comerciales. Una vez que las patentes caducan los fabricantes pueden comercializar el mismo colorante con una marca y un nombre diferente, así un mismo colorante puede comercializarse con más de diez nombres diferentes.

La Sociedad de Colorantes y Coloristas de Bradford (SDC, UK) en 1924 un índice con todas las materias colorantes bajo el nombre de Colour Index, título engañoso ya que sería mejor el de “Colorant Index”. Se daba información acerca de 1200 colorantes

orgánicos sintéticos además de unas pequeñas secciones dedicadas a colorantes naturales y pigmentos inorgánicos.

La segunda edición se preparó en colaboración con la Asociación Americana de Químicos Textiles y Coloristas (AATCC, USA), entre 1956 y 1958 se publicaron cuatro volúmenes conteniendo casi 3600 colorantes de constitución diferente además de separar una lista de nombres comerciales (unos 31500). Desde la publicación de la segunda edición del Colour Index este se ha constituido en la referencia obligada para la clasificación de los colorantes. En 1971 se publicó la tercera edición completamente revisada, en la cual se emplean para su clasificación tres conceptos diferentes: Su aplicación tintórea, estructura química y nombre comercial.

Desde 2001 y hasta la actualidad se puede consultar la cuarta edición online con 27,000 productos industriales. Cualquier materia colorante (sea orgánica, inorgánica, natural o sintética) se clasifica por estos conceptos [10].

2.1.2.2.1 Clasificación de los colorantes por su aplicación

Los colorantes textiles, según el C.I., se pueden clasificar de acuerdo con su aplicación en las fibras por teñir como: Ácidos, Básicos, Cuba, Directos, Dispersos, Mordientes, Reactivos, Sulfurosos, Pigmentos, entre otros. Considerando que no todos los colorantes se pueden emplear en todo tipo de fibras.

Ácidos: presentan una afinidad con las fibras proteicas y son los más empleados en la fibra de lana. La mayoría no agotará sobre fibras celulósicas, pero debido a que se asemejan a los colorantes directos en cuanto a su composición química, hay un grupo de ellos que tiñe celulosa bastante bien. También resultan afines con las fibras de poliamida. Su estructura química es compleja, tienen carácter aniónico, con grupos aminos o sulfónicos que los hacen solubles en agua.

Básicos: son generalmente hidrocloruros de sales o bases orgánicas. Los cromóforos se encuentran en el catión por lo cual suelen ser llamados colorantes catiónicos. Debido a su baja solidez a la luz, estos fueron prácticamente descontinuados hasta que se descubrió que servían para teñir fibras acrílicas.

Directos: debido a la presencia de grupos sulfónicos, los cuáles les dan un carácter aniónico, se unen al algodón por atracciones químicas débiles (puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Walls). Existe afinidad del hidrógeno de la molécula del colorante a los grupos hidroxilo de la celulosa.

Dispersos: se aplican como suspensiones de compuestos orgánicos finamente divididos con muy baja solubilidad, las fibras artificiales, como el acetato de celulosa y las fibras sintéticas ambas hidrofóbicas con frecuencia se teñirán mejor con colorantes insolubles que con aquellos que se disuelven en agua. Son muy utilizados en el teñido del poliéster.

Reactivos: se adhieren a la fibra de celulosa formando una fuerte liga química (enlace covalente). Estos colorantes fueron desarrollados en los años cincuenta como un proceso económico para lograr una solidez al color aceptable en las fibras celulósicas. Generalmente se componen de cuatro elementos fundamentales que son; la parte cromófora, el cromógeno, los auxocromos y la parte reactiva.

Cuba: son colorantes que tienen entre si diferente constitución química, pero todos son poco solubles en agua. Por su reducción en un medio alcalino se transforman en leuco derivados hidrosolubles, el proceso de reducción se fundamenta en la acción reductora del hidrógeno sobre el grupo carbonilo, transfiriéndolo al grupo alcohólico. En este estado se aplica sobre el sustrato y luego se le oxida para insolubilizarlo nuevamente, pero esta vez ya dentro de la fibra [11].

Sulfurosos: reciben este nombre porque en su molécula está presente el azufre. Su proceso es parecido al de los colorantes cuba, tiñen las fibras en estado reducido y se oxidan para volverse insolubles. Al igual que los colorantes cuba, son insolubles en agua, pero lo son en un medio alcalino y en presencia de sulfuro de sodio como agente reductor [11].

Pigmentos: los pigmentos se caracterizan por ser completamente insolubles en el medio que son aplicados y las partículas se fijan al soporte mediante un ligante [10].

En la siguiente tabla se muestra cómo se usan diferentes clases de colorantes para cada tipo de fibra textil.

Tabla 1. Uso de diferentes colorantes en fibras textiles

Fibra	Colorante
Celulósica (natural y artificial)	Directo, reactivo, cuba, azufrado, azoico
Poliéster	Disperso, básico
Poliamida	Disperso, ácido, premetalizado
Acetato de celulosa	Disperso
Lana y seda	Ácido, premetalizado
Acrílico	Disperso, básico

2.1.2.2.2 Clasificación de los colorantes por su estructura química

Todos los colorantes con estructura conocida se reportan en la tabla 2 y a cada uno de ellos se le da el C. I. Constitution Number, formado por cinco cifras. Las clases químicas están ordenadas por el cromóforo y a continuación se indica la clasificación seguida en el colour index.

Tabla 2. Clasificación de los colorantes por su estructura química con sus respectivos números de constitución

Cromóforo	Constitution Number	Cromóforo	Constitution Number
Nitroso	10000	Indamina	49400
Nitro	10300	Indofenol	49700
Monoazo	11000	Azina	50000
Diazo	20000	Oxazina	51000
Triazo	30000	Tiazina	52000
Poliazo	35000	Sulfurosos	53000
Azoicos insolubles	37000	Lactona	55000
Estilbeno	40000	Aminocetona	56000
Caroteinoides	40800	Hidroxicetona	57000
Difenilmetano	41000	Antraquinona	58000

Triarilmetano	42000	Índigo	73000
Xanteno	45000	Ftalocianina	74000
Acridina	46000	Natural	75000
Quinolina	47000	Bases de oxidación	76000
Metino	48000	Pigmentos inorgánicos	77000
Tiazol	49000		

2.2 Aguas residuales textiles

El orden de contaminación en los diferentes estratos de la tierra por productos químicos utilizados o producidos durante la producción textil es el agua, después el aire y el suelo es el menos afectado por está industria.

El agua es uno de los recursos indispensables en la industria textil, principalmente en los procesos de acabados como son los de teñido, estampado, ennoblecimiento, etc. Los colorantes contenidos en las aguas residuales de la industria textil representan un serio problema ambiental. Además, no se degradan con facilidad, son altamente tóxicos para la flora y fauna, además algunos de ellos pueden ser considerados contaminantes persistentes, estos reducen la calidad del agua [12].

El sector textil de acabados no sólo es el que tiene un mayor consumo de agua, sino que también es el que más la contamina.

2.3 Métodos de tratamiento para aguas residuales textiles

El tratamiento del agua puede definirse como el conjunto de procesos que tiene como objetivo alcanzar una calidad del agua, tal que cumplan las normas especificadas por la legislación, con base en el tipo de usuario final [13].

Algunos de los métodos físicos y químicos propuestos para la eliminación de los colorantes textiles de las aguas residuales son: adsorción utilizando carbón activado,

coagulación–floculación, ósmosis inversa, la oxidación–reducción y procesos electroquímicos entre otros [14].

Los volúmenes de agua empleados en los procesos textiles son elevados (0.2 m^3/kg de la tela procesada por día) [15] por lo que es un punto de suma importancia en cuanto a su tratamiento. Dependiendo de qué tan contaminada se encuentre el agua es más o menos fácil tratar los efluentes, en ciertos casos se requiere la combinación de dos o más métodos de tratamiento para aguas residuales, para alcanzar los parámetros adecuados para la reutilización y el cuidado de esta.

2.3.1 Coagulación–floculación

La importancia de los procesos de coagulación y floculación en el tratamiento de aguas se compone de dos partes principales como su nombre lo menciona, la primera es la coagulación y la segunda parte es la floculación.

La coagulación, implica la adición de un reactivo químico coagulante con el fin de desestabilizar la materia suspendida, coloidal y disuelta para el procesamiento subsiguiente mediante floculación o para crear condiciones que permitan la remoción posterior de materia suspendida.

La floculación implica unir las partículas desestabilizadas (partículas cuya carga eléctrica superficial se ha reducido) y los productos de precipitación formados por la adición del floculante que los convierten en partículas floculantes o, más comúnmente, flóculos. El flóculo agregado puede eliminarse por sedimentación o filtración.

El proceso de coagulación depende de la fuente del agua y de la naturaleza de los componentes orgánicos suspendidos, coloidales y disueltos. La coagulación por la adición de químicos como el alumbre y sales de hierro y polímeros orgánicos puede implicar:

1. La desestabilización de pequeñas partículas, materia coloidal y suspendida.
2. La adsorción y reacción de porciones de materia orgánica natural (NOM) coloidal y disuelta.

3. La creación de precipitados floculantes que se extienden por el agua atrapando todo el material suspendido, coloidal y disuelto en el momento en que se asienta.

Coagulantes como el sulfato de aluminio (alumbre), el cloruro férrico y el sulfato férrico se hidrolizan con rapidez cuando se mezclan con agua para tratarla. Cuando esos químicos se hidrolizan, forman precipitados insolubles que desestabilizan partículas, adsorben la superficie de las partículas y neutralizan su carga (y por lo tanto reducen las fuerzas repulsivas). Los polielectrolitos orgánicos naturales o sintéticos (polímeros con grupos funcionales con cargas múltiples) también se utilizan para desestabilizar partículas. Debido a las diferentes reacciones contrarias, la teoría de la coagulación química es compleja.

El propósito de la floculación es producir partículas mediante agregación, las cuales se pueden eliminar después mediante procedimientos como la sedimentación por gravedad y la filtración. Se pueden identificar dos tipos generales de floculación: 1) microfloculación (también conocida como floculación peri-cinética), en la que en la agregación de partículas se produce por el movimiento térmico aleatorio de moléculas fluidas (conocido como el movimiento browniano) y 2) macrofloculación (también conocida como floculación orto-cinética), en la que la agregación de partículas se produce mediante la introducción de gradientes de velocidad mezclando suavemente el fluido que contienen las partículas. Por lo general, el mezclado o la floculación tarda de 20 a 40 minutos. Otra forma de macrofloculación es producida por la caída diferencial en el que grandes partículas se adhieren a las pequeñas para formar partículas más grandes. Las partículas agregadas forman grandes masas de partículas debidamente ligadas, conocidas como flóculos, los cuales son lo suficientemente grandes como para asentarse con relativa rapidez o para ser fácilmente eliminables mediante el filtrado de agua [13].

2.3.1.1 Prueba de jarras

Cuando se trata de diseñar instalaciones de coagulación y floculación, los ingenieros deben de considerar cuatro cuestiones relativas a los procesos: 1) el tipo y concentración de coagulantes y aceleradores de floculación, 2) la intensidad del mezclado y el método que se utilizará para dispersar los químicos en el agua para la desestabilización, 3) la intensidad del mezclado y el tiempo de floculación, y 4) la elección del proceso de separación líquido – sólido [13].

Existen equipos de laboratorio que permiten realizar pruebas a pequeña escala para determinar las condiciones apropiadas u óptimas para llevar a cabo un proceso de coagulación y floculación a nivel industrial, este es el caso de la prueba de jarras.

La prueba de jarras determina las condiciones de operación óptimas generalmente para el tratamiento de aguas, permite ajustar el pH, hacer variaciones en las dosis de agentes coagulantes y floculantes que se agregan a las muestras de agua para tratar, de igual forma permite la variación de las velocidades si se requiere y así reproducir a pequeña escala lo que se podría llevar a una planta de tratamiento [16].

En la siguiente figura se muestra el equipo de jarras empleado en el laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Facultad de Ingeniería.

Figura 1. Agitador múltiple para prueba de jarras

2.3.1.2 Sedimentación

Las aguas contienen naturalmente partículas suspendidas, observables, que les confieren un aspecto de turbidez. Si las aguas turbias se colocan en un tanque extenso y se dejan ahí, con el tiempo el material suspendido podrá caer hacia el fondo. Las partículas de una solución caen a través del fluido, porque son lo suficientemente grandes para ello, gracias a las fuerzas gravitacionales. A este proceso se le llama sedimentación.

La mayor parte de las aguas crudas contienen partículas minerales y orgánicas. Las primeras suelen tener densidades que van de 2000 a 3000 kg/m^3 y se depositan con facilidad por la gravedad, mientras que las segundas, con densidades de 1010 a 1100 kg/m^3, pueden requerir mucho más tiempo para asentarse de la misma manera, con base en su densidad, las partículas suspendidas mayores de 1 µm pueden eliminarse mediante la sedimentación, la cual puede emplearse en las fases iniciales de una planta de tratamiento de aguas para eliminar las partículas minerales de aguas altamente turbias, a lo que se denomina presedimentación o después de los procesos de coagulación y floculación a lo que se conoce como sedimentación convencional.

La forma más simple del tanque de sedimentación es una estructura grande y abierta, donde el agua puede fluir suavemente, a medida que el agua se desplaza por el tanque, las partículas se depositan en el fondo, donde forman una capa de lodos que es empujada por cuchillas mecánicas hasta un receptáculo donde es retirada.

En una suspensión diluida, las partículas se precipitan con base a su tamaño y densidad, y no interaccionan entre ellas. La precipitación ocurre si el movimiento vertical supera al movimiento aleatorio de las partículas.

Una partícula que cae verticalmente en un fluido se encuentra bajo la influencia de fuerzas gravitacionales, de suspensión hidrostática y fuerzas de fricción.

2.3.1.3 Sedimentación de partículas floculantes

El asentamiento puede ocurrir en tanques convencionales de sedimentación después de la coagulación. Existen dos mecanismos principales de floculación durante la sedimentación: 1) las diferencias entre las velocidades de caída de las partículas, debido a las cuales las que se depositan con mayor rapidez se adhieren a las que lo hacen más lentamente y se fusionan con ellas, y 2) los gradientes de velocidad de un líquido que provocan que las partículas de una región de mayor velocidad se adhieran a las que se encuentran en su ruta de flujo y que se mueven a menores velocidades.

La floculación dentro de un tanque de sedimentación se considera útil por dos razones: Primera la combinación de partículas más pequeñas para formar agregados de partículas más grandes facilita un depósito más rápido debido al incremento de tamaño. Segunda, la floculación tiende a hacer un efecto de barrido en el que las grandes partículas se depositan a mayor velocidad que a la velocidad con la que las partículas pequeñas se depositan; entonces las partículas grandes tienden a arrastrar algunas de las partículas más pequeñas de la suspensión. El efecto neto de la floculación durante el asentamiento es que el tamaño del tanque de sedimentación requerido se reduce, y aún así mantiene su eficacia para clarificar el agua o para mejorar la calidad de la que sale del tanque de sedimentación.

2.3.2 Adsorción

Se han utilizado diversos métodos físicos, químicos o biológicos en toda la industria textil para tratar sus efluentes. Los métodos como la coagulación – floculación, la oxidación, la adsorción y el filtrado en membrana han mostrado ser efectivos. Se han evaluado las ventajas y desventajas de cada método y se a llegado a la conclusión de que la adsorción es un método eficiente [18] para el tratamiento de las aguas residuales textiles [19].

La adsorción y el intercambio iónico son procesos de tratamiento en los cuales los solutos (elementos disueltos) se eliminan del agua mediante su transferencia a la superficie de un sólido. Cuando se desea obtener agua potable estos procesos suelen

aplicarse para eliminar químicos orgánicos sintéticos, químicos orgánicos productores de sabor y olor, orgánicos formadores de color y precursores de subproductos químicos.

La materia orgánica natural y ciertos elementos inorgánicos, como el perclorato, el arsénico y algunos metales pesados, pueden removerse mediante la adsorción. El material adsorbente más común para obtener agua potable es el carbón activado que se puede utilizar en forma granular. El hidróxido férrico granulado, la alúmina activada y la zeolita son otros materiales adsorbentes.

En la adsorción, los contaminantes son transferidos al adsorbente, que es un sólido que se utiliza para eliminar sustancias solubles en agua [20].

2.3.2.1 Proceso de adsorción

El elemento que experimenta adsorción sobre una superficie se llama adsorbato, y el sólido en el cual se adsorbe el elemento se llama adsorbente. Durante el proceso de adsorción, las especies disueltas se difunden en la extensa superficie interna del adsorbente. Una característica clave de los adsorbentes es un alto grado de porosidad de los gránulos adsorbentes, lo cual se traduce en una extensa área superficial interior en la que puede ocurrir la adsorción.

Puesto que la adsorción sucede en la superficie, una gran extensión de área superficial es una característica esencial de un adsorbente eficaz. La extensión de área superficial se logra usando materiales que tengan un alto número de poros diminutos en el interior de un material granular. La porosidad (relación del volumen del poro con respecto al volumen total) debe ser cerca de 50%. Con esta porosidad, los adsorbentes pueden tener un volumen de poro de aproximadamente 0.1 a 0.8 mL/g y un área superficial interna por g de adsorbente (superficie específica) que va de 400 a 1500 m^2/g aproximadamente, en consecuencia, la capacidad de adsorción puede ser de hasta 0.5 g de adsorbato por gramo de adsorbente, según la concentración y tipo de adsorbato. Por lo general existe una relación inversa entre el tamaño del poro y la superficie específica, cuanto más pequeños son los poros en un determinado volumen,

mayor será la superficie disponible para la adsorción. Además, el tamaño de adsorbato que puede entrar al poro está limitado por el tamaño de este.

De acuerdo a la IUPAC los poros se clasifican según su tamaño, en microporos (< 2nm), mesoporos (2 – 50 nm) y macroporos (> 50 nm) [21].

Por lo general, la porosidad de los adsorbentes no es mayor de 50%, debido al proceso de manufactura y la estructura rígida del adsorbente. Si la porosidad es mayor, los adsorbentes incrementan su nivel de fragilidad y se rompen cuando se les transporta hacia dentro y hacia afuera de los depósitos de adsorción lo que puede generar pérdidas importantes de adsorbente y gastos adicionales.

Los adsorbentes comercialmente disponibles aptos para tratar aguas incluyen el carbón activado, los adsorbentes poliméricos sintéticos, la alúmina activada, las zeolitas y el hidróxido férrico granular. La mayoría de los carbones activados tienen un amplio rango de tamaños de poros y pueden albergar un gran número de moléculas orgánicas como son los NOM y compuestos orgánicos sintéticos (SOC) como pesticidas, solventes y combustibles. Los adsorbentes poliméricos sintéticos suelen tener sólo microporos, lo que les impide adsorber NOM. La alúmina activada y las zeolitas (aluminosilicatos con diferentes proporciones de aluminio respecto a silicio) tienden a tener poros muy pequeños, lo cual significa que no pueden eliminar NOM y SOC que son moléculas más grandes.

La adsorción se puede llevar a cabo en sistemas de adsorción estática o sistemas batch y en sistemas de flujo o continuos [13].

2.3.2.2 Cinética de adsorción

La adsorción es un proceso que depende del tiempo, por lo tanto, es necesario conocer la rapidez a la que se efectúa dicho proceso, para poder evaluar las capacidades adsorptivas de los adsorbentes.

Las velocidades de adsorción de los contaminantes en el adsorbente son de gran importancia con respecto a la implementación de sistemas efectivos para eliminarlos

del agua. Si el tiempo requerido para la adsorción se puede acortar, entonces puede ser posible disminuir el tiempo de retención en sistemas de lotes (batch) o sistemas continuos (lecho empacado). El tamaño del equipo batch podría ser menor. Los sistemas de lecho empaquetado a menudo se consideran más prácticos, ya que evitan recolectar partículas suspendidas nuevamente por sedimentación, filtración u otros medios después de su uso.

Para representar los modelos cinéticos de adsorción se emplean dos criterios: la concentración de la solución o la cantidad adsorbida sobre el adsorbente.

Tanto los modelos de Lagergren de pseudo primer orden y Ho de pseudo segundo orden, han sido comúnmente usados como modelos simplificados en la dinámica de adsorción.

La forma lineal del modelo de Lagergren de pseudo primer orden se describe matemáticamente por la ecuación 1.

$$ln\left(a_{eq} - a_t\right) = lna_{eq} - k_1 \qquad (1)$$

El modelo de Ho de pseudo segundo orden, usualmente se atribuye al proceso de quimisorción; la forma lineal de este modelo se muestra en la ecuación 2.

$$\frac{t}{a_t} = \frac{1}{k_2 a_{eq}^2} + \frac{t}{a_{eq}} \qquad (2)$$

Donde:

a_{eq} = Cantidad adsorbida cuando se alcanza el equilibrio de adsorción (mg/g)

a_t = Cantidad adsorbida al tiempo t (mg/g)

t = Tiempo de contacto entre el adsorbente y el adsorbato (h)

k_1 = Constante de cinética de adsorción de pseudo primer orden (h^{-1})

k_2 = Constante cinética de adsorción de pseudo segundo orden (g/mg·h)

Además, la constante de velocidad de adsorción inicial H puede calcularse mediante la ecuación 3.

$$H = k_2 a_{eq}^2 \qquad (3)$$

2.3.2.3 Isotermas de adsorción

La capacidad máxima de adsorción de los colorantes sobre los carbones se determina mediante la construcción de las isotermas de adsorción, variando las concentraciones del colorante en un intervalo apropiado [6].

Las isotermas de adsorción se realizan a temperatura constante, en experimentos por lotes (batch) mediante el uso de cantidades definidas de adsorbente y un volumen fijo de las soluciones acuosas de los colorantes [19].

Los resultados que se obtienen de las isotermas de adsorción pueden tratarse utilizando los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich. Se selecciona el modelo que más se ajuste a los resultados que se obtengan.

Modelo de Langmuir: este se desarrolla considerando que la adsorción ocurre exclusivamente en sitios específicos del adsorbente, únicamente una molécula del adsorbato se adsorbe y no existe interacción con las moléculas adyacentes retenidas a esta. En la isoterma de Langmuir la relación que existe entre las concentraciones del compuesto remanente en la solución y el adsorbido en el sólido decrece a medida que se incrementa la concentración del soluto, dando como resultado una curva cóncava. Este tipo de curvas presenta una meseta, que nos indica que el sólido tiene una capacidad limitada de adsorción.

Se asume que la adsorción termina en la formación de una monocapa sobre una superficie homogénea sin interacción entre las moléculas adsorbidas [15]. La ecuación 4 representa la isoterma de Langmuir. Sus parámetros se determinan utilizando la forma lineal de la ecuación de Langmuir (ecuación 5). El parámetro de equilibrio que indica la naturaleza favorable ($0<R_L<1$) o no favorable ($R_L>1$) de la adsorción [12], se calcula con la ecuación 6.

$$a = \frac{a_m K_L C_{eq}}{1+(K_L C_{eq})} \quad (4)$$

$$\frac{C_{eq}}{a} = \frac{C_{eq}}{a_m} + \frac{1}{K_L a_m} \quad (5)$$

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_i} \quad (6)$$

Donde: a = Cantidad adsorbida (mg/g)

a_m = Capacidad de la monocapa (mg/g)

K_L = Constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción (L/mg)

C_{eq} = Concentración de equilibrio (mg/L)

C_i = Concentración inicial (mg/L)

R_L = Parámetro de equilibrio (adimensional)

Modelo de Freundlich: este modelo se usa para grados de cobertura moderados, parte del supuesto que la superficie del adsorbente es heterogénea y que las posiciones de adsorción tienen diferentes afinidades, por lo que primero se ocupan las posiciones que tienen mayor afinidad y después las de menor afinidad.

Este modelo considera la hipótesis de que no hay quimisorción y no hay interacción entre moléculas. De forma matemática el modelo de Freundlich se describe en la ecuación (7).

$$a = K_F C_{eq}^{\ 1/n} \quad (7)$$

Para poder determinar los valores de K_F y 1/n la ecuación debe expresarse en su forma lineal (ecuación 8).

$$lna = \frac{1}{n} ln\, C_{eq} + lnK_F \quad (8)$$

Donde:

α = Cantidad adsorbida (mg/g)

K_F = Constante de Freundlich relacionada con la energía del enlace y la capacidad de adsorción (L/g)

C_{eq} = Concentración de equilibrio (mg/L)

1/n = Factor de heterogeneidad de la superficie cuyo valor esta entre el 0 y 1. Si el valor del exponente n es mayor que 1, entonces la adsorción es favorable.

2.3.2.4 Factores que influyen en la adsorción

En el proceso de adsorción intervienen diferentes factores los cuales se deben de considerar, ya que estos influyen o afectan el proceso de adsorción y se deben de conocer en caso de que se quiera o necesite reproducir la adsorción. Algunos de los factores que influyen en la adsorción se enlistan a continuación:

Adsorbente: los adsorbentes se pueden clasificar en orgánicos (lignocelulósicos, carbones activados, etc.) e inorgánicos (alúmina, sílica gel, etc.), teniendo diferente capacidad de adsorción según el sustrato con el que interactúen.

Solvente: la adsorción regularmente se lleva a cabo en soluciones líquidas, influyendo la atracción entre el soluto y la superficie del adsorbente, o repulsión entre el soluto y el solvente, o una combinación de ambos factores.

pH: este es uno de los principales factores que afectan la capacidad de adsorción del adsorbente. Ya sea que tenga un pH ácido o básico, la carga de la superficie del adsorbente puede cambiar en función del pH de la solución.

Temperatura: generalmente la adsorción se realiza a temperatura controlada para que los resultados puedan ser comparables, debe cuidarse este parámetro ya que al tener una temperatura mayor o menor los resultados varían, aunque no de forma significativa.

Tamaño de partícula: el tamaño de partícula empleado en las pruebas de adsorción debe ser de un tamaño controlado para poder analizarlo, pues se conoce que a menor

tamaño de partícula hay más capacidad de adsorción, incrementándose la superficie específica.

Tiempo de contacto: este es importante ya que la adsorción debe de llegar al equilibrio y hasta que esto suceda se puede analizar o evaluar el efecto del tiempo de contacto necesario. La cinética de adsorción da información importante sobre el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción.

2.3.2.5 Carbón activado

El carbón activado es uno de los materiales más estudiados para la adsorción de colorantes textiles. El carbón activado tradicionalmente se produce a partir de madera, carbón mineral, cáscara de coco y huesos, actualmente es un material económicamente accesible ya que puede ser preparado con el uso de residuos vegetales, que son ricos en celulosa y lignina.

El estudio de la obtención de carbones activados a partir de diferentes residuos vegetales tales como el tallo de brócoli, cáscara de tuna, semillas de zapote blanco, etc. han sido reportados [22]. También pueden prepararse a partir de materias primas de bajo costo y fácil adquisición en México [21].

2.3.2.6 Caracterización

Los carbones activados pueden presentar diferentes propiedades como son su superficie específica, porosidad, etc. siendo este material un sustrato interesante de estudio [21]. Para poder conocer las propiedades de adsorción de los carbones activados es necesario realizar una caracterización de los materiales adsorbentes como son:

Punto de carga cero (pH_{pzc}): es una prueba que determina el carácter acido o básico de la superficie de los carbones.

Densidad aparente: se puede definir como el volumen de un recipiente que contiene una masa determinada de carbón activado. Este volumen incluye: partículas de carbón, sus poros y el espacio entre las partículas [21].

Microscopia electrónica de barrido (SEM): Se observa la morfología de la superficie de los carbones activados utilizando un microscopio electrónico de barrido.

Parámetros textuales: por medio de la adsorción de nitrógeno es posible determinar la superficie específica de los carbones mediante la aplicación de la ecuación de BET (S_{BET}) a las isotermas de adsorción obtenidas. El volumen total de poro (V_{TP}) que corresponde al volumen de nitrógeno líquido adsorbido a una presión relativa. El volumen y el área de los microporos ($V_{\mu P}$) se determina utilizando el metodo de t-Plot. El volumen de los mesoporos (V_{MesoP}) se calcula utilizando la diferencia entre V_{TP} y $V_{\mu P}$ [15].

2.3.2.7 Preparación del carbón activado

El carbón activado es uno de los adsorbentes más comúnmente utilizados para tratar los efluentes industriales, ya que es capaz de adsorber una gran cantidad y variedad de contaminantes en su superficie, esta depende de la forma de preparación del carbón. Existen dos formas principales de preparar carbón activado: física y química considerando que ambas formas de preparación de los carbones tienen como objetivo el incrementar el número de poros y por consiguiente aumentar la capacidad de adsorción.

Activación física o térmica: Durante la activación física, el material lignocelulósico como tal o el previamente carbonizados pueden someterse a gasificación con vapor de agua, dióxido de carbono o los mismos gases de combustión producidos durante la carbonización. El ácido nítrico, persulfato de amonio y el peróxido de hidrógeno también se han utilizado como agentes oxidantes [21].

Activación química: La activación química consiste en impregnar la materia prima lignocelulósica o carbonosa con productos químicos como $ZnCl_2$, H_3PO_4, HNO_3, H_2SO_4, NaOH, etc. Luego, son carbonizados (un proceso ahora llamado "pirólisis") y

finalmente, lavado para eliminar el agente activador. Se realizan los lavados necesarios para eliminar o disminuir el reactivo químico con el que fue activado o tener un pH deseado [23]. La aplicación de una corriente gaseosa como aire, nitrógeno o argón es una práctica común durante la pirólisis que genera un mejor desarrollo de la porosidad del material. Aunque no comúnmente, compuestos como el carbonato de potasio, un agente químico más limpio o formamida también se han utilizado como agentes activadores [21].

2.3.2.8 Aplicaciones del carbón activado

El carbón activado es uno de los adsorbentes más utilizados en el proceso de adsorción, ya que ha resultado ser un buen adsorbente para la eliminación de contaminantes no sólo de la industria textil, también de desechos orgánicos e inorgánicos, metales pesados, herbicidas incluso microorganismos, entre muchos otros compuestos, motivo por el cual tiene una amplia variedad de aplicaciones.

Aplicaciones del carbón activado en contacto con fases líquidas:

- Tratamiento de agua residual
- Tratamiento de agua potable
- Purificación de alimentos y refrescos

El carbón activado no sólo se emplea para el tratamiento de líquidos, también se emplea para limpieza del aire. El aire pasa a través de filtros de carbón y las partículas contaminantes se retienen en los poros del carbón.

Aplicaciones del carbón activado en fase gaseosa:

- Eliminación de olores
- Reducción de los gases radioactivos en las plantas de energía nuclear
- Depuración de los gases de escape en fábricas
- Filtración del humo de la cocina en las campanas extractoras
- Filtración del aire en los coches
- Catalizadores

- Celdas almacenadoras de combustibles

Aunque el proceso térmico al que es sometido el carbón incrementa su costo de producción, su alta eficiencia en la remoción de contaminantes hace que pueda considerarse un material económico, especialmente si es producido a partir de residuos vegetales.

2.4 Parámetros de calidad del agua

La calidad del agua se entiende como que tan cercanas o lejanas están las propiedades de esta a los límites de contaminantes que son permitidos por los requerimientos que se establecen en las normas generales o de cada país, las que pueden ser complementarias por normatividades locales o asociadas con procesos industriales o usuarios específicos [13].

2.4.1 Olor y sabor

Estos son parámetros organolépticos, ya que sólo se pueden determinar de forma subjetiva en la cual los olores y sabores frecuentemente ocurren juntos y en general son prácticamente indistinguibles.

Compuestos químicos presentes en el agua residual pueden dar olores muy fuertes, aunque estén en muy pequeñas concentraciones [16].

2.4.2 Color

En el agua no contaminada existen dos tipos de color, que son el color verdadero y el color aparente, de forma general el término de color hace referencia al color verdadero que tiene el agua.

El color verdadero es el color que se puede apreciar una vez que la turbiedad se ha removido, mientras que el color aparente incluye el color de las sustancias en solución

y coloides, además del color producido por material que se encuentra suspendido en el agua. Lo que se puede apreciar en el agua sin filtrar es el color aparente [16].

Un agua residual proveniente de la industria textil puede presentar una gran variedad de colores, dependiendo del teñido que se realizó, en esta se pueden observar los dos tipos de colores, el color del colorante utilizado durante el teñido y el color que obtiene por la gran cantidad de materia suspendida que queda como residuo después del proceso de teñido.

2.4.3 Potencial Hidrógeno (pH)

El potencial de hidrógeno es una medida de la acidez o alcalinidad, el pH indica la concentración de iones hidronio [H_3O^+] presentes en determinadas sustancias. Se define como el logaritmo negativo en base 10 de la actividad de los iones hidrógeno:

$$pH= - \log_{10} aH_3O^+ \quad (9)$$

se utiliza por su practicidad para evitar el manejo de cifras largas y complejas [11].

El pH tiene una gran influencia en los procesos químicos que tienen lugar en el agua y en la efectividad de los tratamientos de depuración.

El pH típicamente va en una escala del 0 al 14 en disolución acuosa, siendo ácidas las disoluciones con pH menores a 7 y básicas las que tienen pH mayores a 7. El pH igual a 7 indica la neutralidad de la disolución. En caso del agua residual textil, regularmente presenta un pH alcalino que varía dentro de un rango aproximado de 7.5 a 11 unidades.

2.4.4 Conductividad

La conductividad mide la cantidad de sales presentes en el agua, su unidad de medida es el Siemens/cm (S/cm). El agua pura no es un buen conductor, al contrario, el agua como la encontramos en la naturaleza es una buena conductora de la electricidad

debido a que siempre tendrá distintos compuestos disueltos en ella como sales, al agua se le considera el disolvente universal.

Cuando una sal se disuelve en agua las moléculas se dividen en iones, es decir átomos o moléculas cargadas eléctricamente, estos iones se pueden desplazar por lo que, al aplicar una diferencia de potencial, se crea una corriente eléctrica.

El agua residual presenta altos valores de conductividad (mS/cm) por la gran cantidad de sales empleadas en los procesos de teñido.

2.4.5 Sólidos

Los sólidos presentes en un agua pueden estar en suspensión o disueltos, los sólidos en suspensión son los que se eliminan con un tratamiento físico de filtración, los solidos disueltos son aquellos que quedan en el agua después de realizar la citada filtración. Sólo pueden ser eliminados del agua mediante un tratamiento de tipo biológico, ya que son las bacterias las encargadas de convertir estos sólidos disueltos en sólidos en suspensión para que puedan ser retirados del efluente.

El agua residual textil contiene ambos tipos de sólidos por los productos químicos que se emplean, una parte de estos se encuentran disueltos (colorantes y sales) otros no se disuelven (fibras) quedando suspendidos en la solución. Los sólidos totales se calculan con la ecuación 10.

$$ST = SS + SD \qquad (10)$$

Donde: ST = Sólidos totales (mg/L)

SS = Sólidos suspendidos (mg/L)

SD = Sólidos disueltos (mg/L)

Existe otra clasificación de los sólidos totales en sedimentables y no sedimentables.

2.4.6 Demanda química (DQO) y bioquímica de oxígeno (DBO)

Por definición la DQO es la cantidad de oxígeno disuelto consumido por un agua residual durante la oxidación por vía química provocada por un agente químico fuertemente oxidante.

Es una medida de la cantidad de materia orgánica presente en el agua. Se mide en mg/L o ppm. La DQO no mide toda la materia orgánica presente en el agua, sino sólo aquella fracción que se puede oxidar mediante un potente agente oxidante, como es el dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) en medio ácido.

La DQO es la medida de contaminación más utilizada por su rapidez de ejecución (aproximadamente 3 h).

Por definición la DBO_5 es la cantidad de oxígeno (O_2) disuelto consumido por un agua residual durante la oxidación por vía biológica de la materia orgánica biodegradable presente en dicha agua residual. La DBO_5 es una medida indirecta de dicha materia orgánica, ya que se mide a través de la cantidad de O_2 consumido por los microorganismos presentes en el agua después de un período de incubación de 5 días a 20 °C [16].

2.5 Espectrofotometría

La espectrofotometría es un método analítico utilizado para medir cuánta luz absorbe una sustancia química, midiendo la intensidad de la luz absorbida cuando un haz luminoso pasa a través de la solución muestra (ecuación 11) basándose en la Ley de Lambert- Beer, la cual se expresa matemáticamente en la ecuación 12. Esta medición también puede usarse para medir la cantidad de colorante disuelto en el agua.

$$A = log\frac{I_i}{I_t} \quad (11)$$

$$A = abC = \varepsilon bM \quad (12)$$

Donde: A = Absorbancia (adimensional)

I_i = Intensidad de radiación incidente

I_t = Intensidad de radiación transmitida

α = Coeficiente de absortividad o extinción del compuesto (L/cm*mg)

b = Longitud de paso de la luz a través de la solución (cm)

C = Concentración (mg/L)

ε = Coeficiente de absortividad molar (L/cm*mol)

M = Concentración molar (mol/L)

La espectrofotometría ultravioleta-visible utiliza haces de radiación del espectro electromagnético, en el rango UV de 100 a 400 nm, y en el de la luz visible de 400 a 800 nm, por lo que resulta de gran utilidad para caracterizar los materiales en la región ultravioleta y visible del espectro.

En la espectrofotometría se aprovecha la absorción de radiación electromagnética en la zona del ultravioleta y visible del espectro. La muestra absorbe parte de la radiación incidente en este espectro y promueve la transición del analito hacia un estado excitado, transmitiendo un haz de menor energía radiante. En esta técnica se mide la cantidad de luz absorbida como función de la longitud de onda utilizada.

La longitud de onda es el cociente de dividir la velocidad de la luz entre la frecuencia. Considerando la velocidad de la luz como indicativo de la velocidad de propagación en el vacío de las ondas electromagnéticas [8].

$$c = \lambda * \nu \qquad (13)$$

Donde: c = Velocidad de la luz ($3x10^8$ m/s)

λ = Longitud de onda (nm)

ν = Frecuencia (s^{-1} o Hertz)

Cualquier radiación de energía electromagnética, la luz visible incluida, se puede concebir en forma de onda. La energía se mueve hacia adelante como una ola, y la

distancia entre cada una de sus crestas es lo que se llama longitud de onda, que se representa con la letra griega lambda (λ). En la figura 2 se observa las características de la onda.

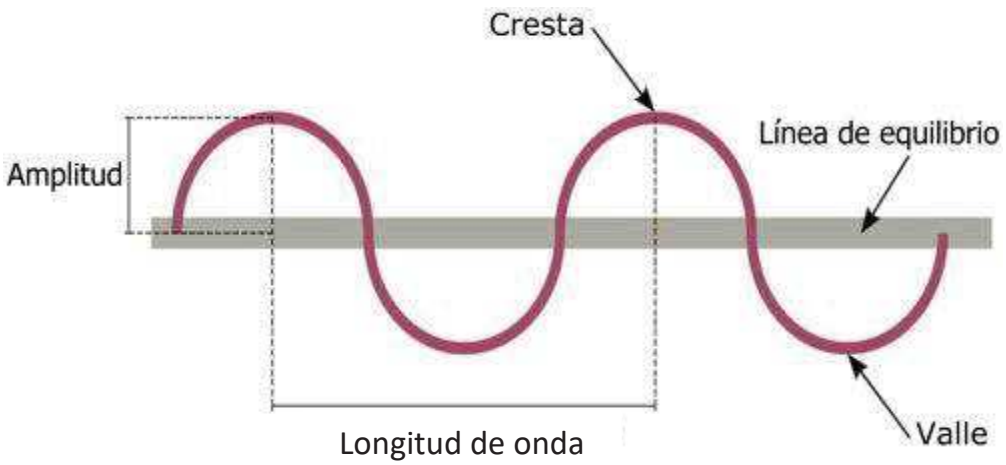


Figura 2. Representación esquemática de la longitud de onda.

La unidad que se utiliza para medir e identificar las longitudes de onda de las radiaciones luminosas es el nanómetro (1 nanómetro = 10^{-9} m).

El espectro visible contiene radiaciones electromagnéticas de longitudes de onda comprendidas entre 400 y 800 nm aproximadamente. Este espectro se distribuye de la siguiente manera:

Tabla 3. Longitudes de onda de absorción de radiación en la región visible

λ (nm)	Color	Tono percibido
400 – 435	Violeta	Limón
435 – 480	Azul violeta	Amarillo
480 – 490	Azul	Naranja
490 – 510	Verde azul	Rojo
510 – 560	Verde	Púrpura

560 – 580	Amarillo verdoso	Violeta
580 – 595	Amarillo	Azul violeta
595 - 605	Naranja	Azul
605 – 750	Rojo	Turquesa

Capítulo 3

Experimental

3.1 Chirimoya

La chirimoya es un fruto de origen tropical, pero se cosecha en diferentes zonas de México, las semillas que se emplearon para la producción del carbón se extrajeron de frutos que se cosecharon en el estado de Puebla. Las chirimoyas son de forma ovalada, están constituidas por una cáscara verde de aspecto reticulado, su pulpa interior es blanca y contiene semillas de color café oscuro.

De esta fruta sólo se consume la pulpa blanca y dulce, dejando como residuos su cáscara y las semillas, el número de semillas puede variar según el tamaño de la chirimoya y el tamaño de las semillas es de aproximadamente de 1 cm de ancho por 1.5 cm de largo, estas son semi-aplanadas. En la figura 3 se muestra la chirimoya y sus semillas.

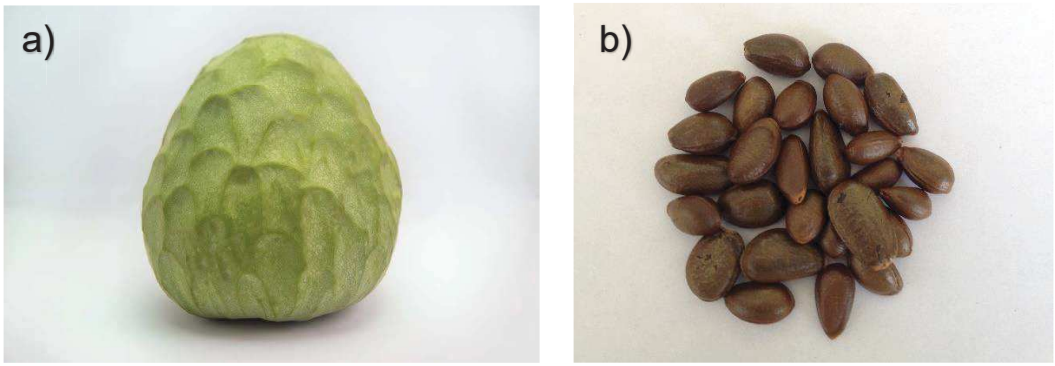


Figura 3. a) Aspecto de la chirimoya y b) de las semillas.

Las semillas de la chirimoya están constituidas de dos partes que son la cascarilla que cubre al embrión. Siendo el embrión aproximadamente el 64% y la cascarilla el 36% del peso total de la semilla. En la figura 4 se muestra la constitución de las semillas de chirimoya.

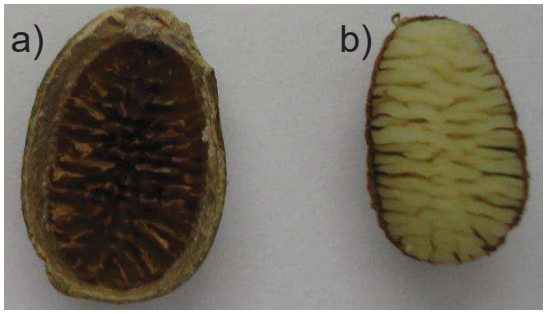


Figura 4. Partes que constituyen las semillas de chirimoya a) cascarilla y b) embrión.

3.2 Preparación de los carbones activados

La materia prima que se empleó para la elaboración de los carbones activados fueron las semillas de chirimoya. Se recolectaron las chirimoyas maduras y se extrajeron las semillas.

Se lavaron y secaron las semillas, posteriormente se separaron las cascarillas de los embriones, se cortaron tanto la cascarilla como el embrión en partículas, con un tamaño mayor a 2 mm, tamizándolas en la malla no. 10, para eliminar las partículas menores producidas al cortarlas.

Se pesaron 50 g de cascarilla y 50 g de embrión, se mantuvieron inmersas por separado las cascarillas y los embriones en H_3PO_4 al 50% durante 24 h, dejando escurrir por 24 h más, para su posterior carbonización en la mufla a 600 °C durante 3 h con una rampa de calentamiento de 4.4 °C/min.

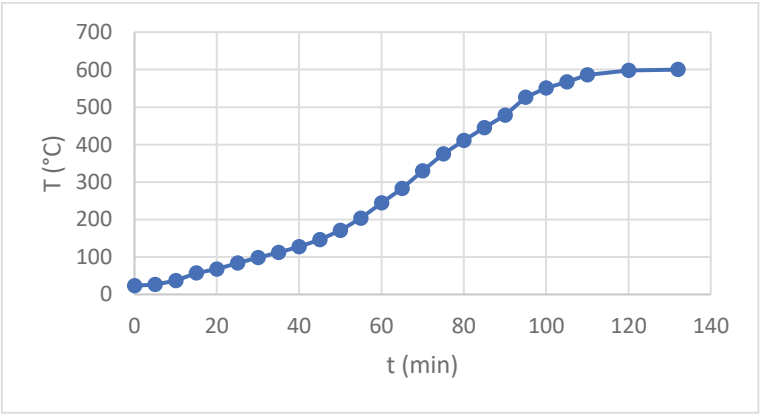


Figura 5. Rampa de calentamiento durante la carbonización

Los carbones se lavaron en repetidas ocasiones con agua destilada caliente (≈ 90 °C) y se sometieron a 10 min de ultrasonido, al finalizar los lavados se decantó el agua y secaron en la estufa a 100 °C, posteriormente se molieron y tamizaron los carbones sintetizados a tamaños de partículas controlados de 0.25 – 0.42 mm (entre las mallas no. 60 y 40) y < 0.25 mm, se secaron nuevamente en la estufa a 100 °C, durante 8 h.

Finalmente se almacenaron en un desecador para que no captaran humedad, se le nombro al carbón de cascarilla: CarChiQC600 y al carbón del embrión: CarChiQE600. Las partículas con tamaño de 0.25 – 0.42 mm se utilizaron en las pruebas realizadas en este trabajo.

3.3 Porcentaje de humedad

Se entiende por humedad como el agua o líquido que contiene impregnado un sólido ya sea de forma superficial o interna.

La determinación de la humedad permitió conocer la cantidad de agua que contenían las partes que constituyen las semillas. Y así los cálculos se reportaron en base seca.

La humedad se determinó de la siguiente manera:

1. Las cápsulas de porcelana se pusieron a peso constante, secándolas en la estufa a 120 °C durante 2 h para posteriormente enfriarlas en el desecador.
2. Se registró el peso de las cápsulas de porcelana vacías.
3. Se colocó en las cápsulas una cantidad determinada de cascarilla y embrión por separado (partículas mayores de 2 mm).
4. Se registró el peso de las cápsulas con las muestras como peso inicial (húmedo).
5. Se colocaron en la estufa a 50 °C para eliminar el agua que contenían.
6. Se dejaron en la estufa por varios días.
7. Se pesaron diariamente hasta que el peso se mantuvo constante y este peso se registró como peso final (seco).

El porcentaje de humedad se calculó con la ecuación 14.

$$\% \, Humedad = 100 - \frac{PS * \ 100}{PH} \qquad (14)$$

Donde:

PS = Peso del material seco (g)

PH = Peso del material húmedo (g)

Para la cascarilla la humedad fue de 5.4 % y para el embrión de 3.7 %.

3.4 Cenizas

Las cenizas son producto de la combustión del material, compuesto por sustancias inorgánicas no combustibles, como son las sales minerales. Una parte de esta queda como polvo en la cápsula en la que se realizó la combustión y la otra sale expulsada al aire en forma de humo.

Para calcular el % cenizas tanto de la cascarilla, del embrión de las semillas de chirimoya y de los carbones producidos a partir de estos materiales se siguieron los siguientes pasos:

1. Las cápsulas de porcelana se pusieron a peso constante, secándolas en la estufa a 120 °C durante 2 h para posteriormente enfriarlas en el desecador.
2. Se registró el peso de las cápsulas de porcelana vacías.
3. Se colocó en las cápsulas una cantidad determinada de cascarilla, embrión CarChiQC600 y CarChiQE600 por separado (partículas mayores de 2 mm para el material celulósico y menores de 0.25 mm para los carbones).
4. Se registró el peso de las cápsulas con las muestras secas como peso inicial.
5. Se colocaron en la mufla y se elevó la temperatura hasta 600 °C.
6. Se dejaron en la mufla por 5 horas.
7. Se dejaron enfriar para posteriormente pesarlas y por diferencia de pesos obtener el peso de las cenizas.

El porcentaje de cenizas se obtiene con la ecuación 15.

$$\%Ceniza = \frac{(PC)(100)}{PS} \qquad (15)$$

Donde:

PC = Peso de ceniza (g)

PS = Peso del material seco (g)

Para la cascarilla el porcentaje de cenizas fue de 1.1 % y para el embrión de 2.1 %.

En la figura 6 se pueden observar las cenizas tanto de la cascarilla como del embrión de la semilla de chirimoya.

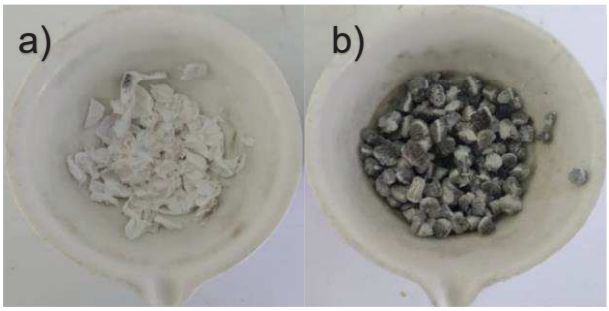


Figura 6. Aspecto físico de las cenizas a) cascarilla y b) embrión

3.5 Punto de carga cero

El punto de carga cero (pH_{pzc}) es una prueba de caracterización superficial del carbón activado que indica el carácter ácido o básico de la superficie.

La determinación del punto de carga cero se llevó a cabo de la siguiente forma:

1. Se preparó 1 L de solución de NaCl 0.01 M.
2. Se pusieron 50 ml de la solución en 11 frascos con tapa.
3. A cada frasco se le ajustó el pH en el rango de 2 – 12 (pH_i).
4. Se pesaron 0.15 g de carbón, para cada uno de los frascos.
5. Se agregaron las muestras de carbón previamente pesadas a cada uno de los frascos con distinto pH.
6. Se pusieron en agitación durante 48 horas a temperatura ambiente.

7. Se filtró el carbón y midió el pH de las soluciones (pH_f).
8. Se registraron y analizaron los datos obtenidos.
9. Se construyó la gráfica correspondiente, pH_i contra pH_f.
10. El punto de intersección de la curva pH_i vs pH_f con la línea recta $pH_i=pH_f$ corresponde al pH_{pzc}.

3.6 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido es también conocido como SEM (Scanning Electron Microscope), emplea un haz de electrones en lugar de luz para la formación de una imagen. Este tiene una gran profundidad lo que permite observar una gran parte de la muestra. Produce imágenes de alta resolución, lo que significa que se pudieron observar características tridimensionales de la muestra, siendo examinadas a una gran escala.

En el SEM es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, de esta manera se puede aprovechar el movimiento ondulatorio que ocurre dentro de la columna del microscopio, los electrones se aceleran aplicando una diferencia de potencial entre 1 a 30 kV. Estas partículas son analizadas por los diferentes sensores que hacen que sea posible la reconstrucción de una imagen tridimensional de la superficie [6].

La morfología superficial de los carbones activados se observó mediante SEM utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM 6300 operado a 30 kV. Para su observación, las partículas de los carbones activados se dispersaron en cinta de grafito y luego se cubrieron con oro para evitar la acumulación de cargas en las muestras.

3.7 Densidad aparente

La densidad aparente es una prueba física no destructiva de caracterización del adsorbente, donde se determina el peso del carbón activado seco por unidad de volumen (g/mL) incluyendo los huecos entre las partículas de carbón y los poros que

contenga. La densidad aparente nos indica que tan ligero o pesado es nuestro adsorbente, para esta determinación se utilizarón guantes para no alterar los pesos siguiendo el procedimiento que a continuación se describe:

1. Se pesaron 3 matraces aforados de 1 mL.
2. Se llenaron los matraces con el carbón activado hasta la marca del aforo.
3. Una vez llenos se taparon y golpearon en repetidas ocasiones sobre la mesa con la finalidad de que el carbón se acomodara mejor para reducir la cantidad de espacios vacíos entre las partículas.
4. Cuando fue necesario se agregó más carbón para alcanzar el nivel de la marca del aforo.
5. Una vez que se acomodó el adsorbente en el matraz se volvió a pesar para obtener el peso final de este.
6. Por diferencia entre el peso del matraz con carbón y vacío, se determinó la mesa de carbón contenida en un volumen de un 1 mL.
7. Se analizaron los datos y los valores obtenidos se promediaron.

Al finalizar se regresó el carbón a su contenedor ya que este no sufrió ningún cambio, solamente se secó para estar seguros que no capto humedad del ambiente durante la prueba.

3.8 Colorantes seleccionados

Para el desarrollo de la presente tesis se emplearon soluciones acuosas de colorantes. Las soluciones con concentraciones conocidas se prepararon en el laboratorio y las aguas residuales se colectaron en fábricas textiles.

En la Tabla 4 se muestra las características de los colorantes textiles de tipo básico que se emplearon para las pruebas de adsorción con los carbones activados.

Tabla 4. Características de los colorantes estudiados

Colorante (Nombre comercial)	Estructura	Abreviatura	PM (g/mol)	λ máx. (nm)	pH*
Basic Blue 9 (Azul de metileno)		BB9	319.5	665	4.6
Basic Blue 3 (Azul astazón)		BB3	356.9	654	6.3
Basic Yellow 28 (Amarillo oro maxilón GL)		BY28	433.5	439	3.8
Basic Violet 3 (Cristal violeta)		BV3	407.5	590	5.3
Basic Red 18 (Rojo maxilón 2GL)		BR18	426.3	486	6.0

*pH de la solución acuosa con una concentración de 300 mg/L

Las muestras de agua residual procedentes del proceso de teñido que se colectaron en fábricas textiles presentaron las siguientes características: teñido de algodón con colorantes directos color turquesa, pH de 7.53, $\lambda_{máx}$ de 615 nm y teñido de fibra acrílica con colorantes básicos color azul con pH de 3.5 y $\lambda_{máx}$ de 631 nm.

En el análisis y caracterización tanto de las soluciones acuosas preparadas en el laboratorio como del agua residual, se corrieron los espectros de absorción en el rango de longitud de onda 260 – 800 nm, para poder determinar la longitud de onda máxima absorbancia ($\lambda_{máx}$). Los valores de $\lambda_{máx}$ obtenidos se ocuparon para las diferentes lecturas que se realizaron en el espectrofotómetro.

3.9 Cinéticas de adsorción

La cinética es una prueba en la cual se determina la velocidad de adsorción del colorante sobre el adsorbente. Con esta prueba se puede determinar el tiempo necesario para que el colorante sea retenido sobre la superficie del adsorbente. Se realizaron las cinéticas de adsorción de los colorantes textiles seleccionados: BB9, BB3, BY28, BR18 y BV3. La cinética se desarrolló de la siguiente forma:

1. Se pusieron en contacto 15 mL de las soluciones de 500 mg/L de colorantes con 0.045 g del carbón (m/V = 3 g/L).
2. Se colocaron las celdas en agitación.
3. Se muestreo cada determinado tiempo dependiendo de la velocidad de adsorción de cada colorante en particular.
4. Se midió la absorbancia de las soluciones en el espectrofotómetro.
5. Se analizaron los datos y se construyeron las gráficas de cinética de adsorción correspondientes.

3.10 Adsorción estática

La adsorción estática es una prueba que se realiza en frascos de vidrio con tapa o celdas de adsorción, donde un volumen determinado (10 mL) de solución de colorante se pone en contacto con una masa determinada del adsorbente (0.03 g), estos se dejan en contacto por un tiempo determinado.

Los frascos se agitaron de forma tridimensional en un agitador orbital durante 4 horas, posteriormente las celdas de adsorción se mantuvieron en reposo en la estufa a 30 °C de 24 a 48 horas, según la solución de colorante que contenían, ya que algunos colorantes requieren más tiempo para alcanzar el equilibrio de adsorción.

Transcurrido el tiempo de contacto, las disoluciones resultantes se separaron del adsorbente, posteriormente se analizaron por espectrofotometría. Cuando la concentración era elevada y no se podía leer directamente, las soluciones se diluyeron y su factor de dilución se utilizó para calcular la absorbancia real.

La ecuación 16 para determinar el factor de dilución (FD) es la siguiente:

$$FD = \frac{VAC + VA}{VAC} = \frac{VT}{VAC} \qquad (16)$$

Donde:

FD = Factor de dilución (adimensional)

VAC = Volumen de la alícuota o solución de colorante (mL)

VA = Volumen de agua (mL)

VT = Volumen total (mL)

3.11 Adsorción de colorantes en soluciones binarias

En la industria textil, durante el proceso de igualación se realizan mezclas de colorantes para la obtención de determinadas tonalidades en las telas. Entonces la presencia de varios colorantes, hace que el tratamiento de los efluentes sea más complejo, ya que en función de la estructura química de los colorantes, estos pueden removerse en mayor o menor cantidad. Teniendo como objetivo estudiar la adsorción competitiva de los colorantes sobre los carbones sintetizados se prepararon soluciones binarias a partir de la mezcla de dos soluciones diferentes de colorantes de igual concentración, las cuales se mezclaron en la misma proporción, para dicho experimento se emplearon los colorantes BB9, BB3, BY28, BV3 y BR18, de la siguiente forma:

Se pusieron en contacto 5 mL de cada una de las dos soluciones de 300 mg/L (en total 10 mL) de colorantes con 0.05 g del carbón (m/V = 5 g/L). Las mezclas se realizaron teniendo cuidado que las bandas de absorción individuales de los colorantes no se sobrelaparan.

1. Las mezclas dieron las siguientes tonalidades:
    - BB3 + BY28 = verde
    - BV3 + BY28 = café
    - BB9 + BY28 = verde bandera
    - BB3 + BR18 = violeta

- BB9 + BR18 = morado

2. Se colocaron las celdas en agitación.
3. Se muestreo a las 30 h de contacto.
4. Se midió la absorbancia de los colorantes presentes en las soluciones de manera individual en el espectrofotómetro.
5. Se analizaron los datos obtenidos de la adsorción.

3.12 Curvas de calibración

La construcción de las curvas de calibración es necearía para la determinación de la concentración de las soluciones de adsorción. Las curvas de calibración se construyen graficando la concentración inicial de la solución de colorante contra la absorbancia.

Las curvas de calibración se realizaron de la siguiente manera:

1. Se prepararon 6 soluciones de los colorantes seleccionados en el rango de concentración entre 170 – 1020 mg/L.
2. Se realizaron diluciones a las soluciones para tener lecturas de absorbancia a la de cada colorante.
3. Las absorbancias reales se calcularon multiplicando las absorbancias leídas en el espectrofotómetro por el factor de dilución.
4. Con los valores obtenidos se construyeron las gráficas de las curvas de calibración, absorbancia contra concentración inicial.
5. Los puntos que se graficaron se ajustaron a líneas rectas, para obtener la correspondiente ecuación y el coeficiente de correlación (R^2).

En la figura 7 se muestran las curvas de calibración de los colorantes estudiados con sus respectivas ecuaciones y coeficientes de correlación, los cuales son cercanos.

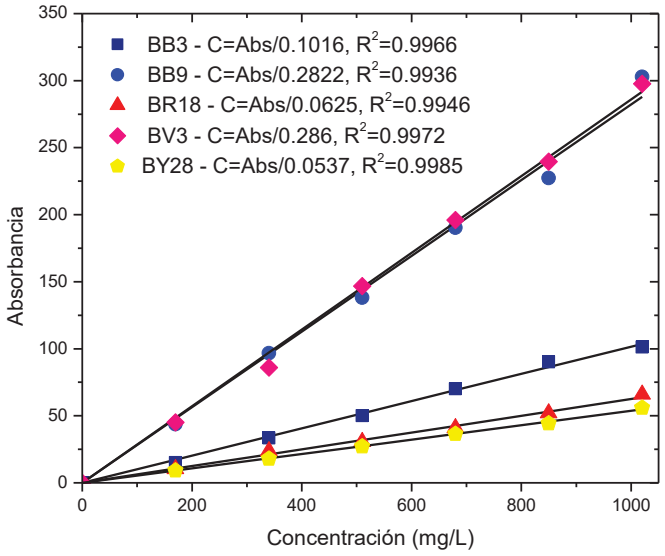


Figura 7. Curvas de calibración de colorantes en solución acuosa.

3.13 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción describen el equilibrio de adsorción de los colorantes en la superficie de los carbones a temperatura constante.

Para la construcción de las isotermas de adsorción de los colorantes sobre los carbones se realizó lo siguiente:

1. Se prepararon 6 soluciones para cada uno de los colorantes seleccionados en el rango de concentraciones entre 170 – 1020 mg/L.
2. Se pesaron 6 muestras con la misma cantidad de carbón para CarChiQC600 y CarChiQE600.
3. Se utilizó una relación de masa de carbón por volumen de solución (m/V) de 2 g/L para BB9, BB3 y BY28, y 3 g/L para BV3 y BR18.
4. Se agregaron las soluciones con diferentes concentraciones a cada muestra de carbón.
5. Se pusieron en agitación durante 4 h, estando en contacto por 24 h o 48 h dependiendo del colorante a una temperatura de 30 °C.

6. Se extrajeron las soluciones para medir en el espectrofotómetro la absorbancia de cada muestra. En los casos que fue necesario se prepararon dilusiones de las soluciones de adsorción.
7. Simultáneamente se construyeron las curvas de la calibración con las soluciones con concentración inicial conocida.
8. Se analizaron los datos obtenidos de las lecturas de absorbancia de las soluciones, mediante la construcción de las gráficas de las isotermas.
9. Los datos de adsorción se trataron con las ecuaciones de Langmuir y Freundilch.
10. De las isotermas que se ajustaron al modelo de Langmuir ($R^2 > 0.97$) se obtuvo la capacidad de la monocapa y la constante de Langmuir.

3.14 Determinación de la superficie específica de los carbones por adsorción de azul de metileno (BB9)

La superficie específica de define como el área existente por la unidad de peso expresada como metros cuadrados por gramo de adsorbente (m^2/g), entre menor sea el tamaño de partícula se incrementa la superficie específica. Para la determinación de la superficie específica de adsorbentes macroporosos puede usarse el método de adsorción de disoluciones. La construcción de la isoterma de adsorción se realiza poniendo en contacto una disolución líquida de un compuesto bien adsorbible, con una masa conocida de adsorbente. La masa adsorbida se determina por la variación del adsorbato en la solución. Muy frecuentemente se emplea la adsorción de colorantes, ya que estos se adsorben preferentemente en presencia de un disolvente. Por esta razón, después de la formación de la monocapa del colorante, el disolvente es prácticamente expulsado de la superficie [18].

El colorante utilizado para esta determinación es el azul de metileno o BB9. Posterior a la construcción de la isoterma de adsorción se tratan los datos con la transformada de Langmuir, para obtener la capacidad de la monocapa a_m, que se obtiene del recíproco de la pendiente de la línea recta de la gráfica del cociente C_{eq}/a contra C_{eq}, esta recta es conocida como la transformada de Langmuir.

Para el análisis de esta determinación se consideró un área molecular promedio del azul de metileno de 98 $Å^2$ y un peso molecular de 319.85 g/mol. La determinación de la superficie específica se realizó mediante la siguiente ecuación:

$$S_{esp} = a_m \, \omega N \qquad (17)$$

Donde:

S_{esp} = Superficie específica (m^2/g)

a_m = Capacidad de la monocapa (mg/g)

ω = Área molecular del BB9 de 98 $Å^2$/molécula

N = Número de Avogadro 6.023×10^{23} moléculas/mol

3.15 Determinación de la superficie específica de los carbones por adsorción de N_2

La determinación de la superficie específica de los carbones activados (CarChiQC600 y CarChiQE600) se realizó con el proceso de adsorción de nitrógeno, este análisis se realizó en los laboratorios del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH).

Las propiedades de textura del carbón activado se obtuvieron de la adsorción de nitrógeno a 77 K utilizando un analizador de superficie específica y porosidad Micrometrics ASAP 2020.

3.16 Tratamiento aplicado al agua residual

Para el tratamiento de los efluentes textiles en ocasiones no basta un solo método de tratamiento, debido a la gran cantidad de sales y compuestos químicos auxiliares utilizados en el proceso de teñido en las fábricas, por lo que para mejorar de la calidad de los efluentes se pueden utilizar la combinación de dos o más métodos de tratamiento. Por ejemplo, se puede utilizar la coagulación – floculación, seguida de la

de la adsorción. Una de las muestras de agua residual (turquesa) fue necesario tratarla utilizando los métodos de coagulación-floculación y adsorción, ya que la adsorción sola no mejoró significativamente la calidad del agua tratada.

Para la otra muestra de agua residual (azul), la adsorción fue suficiente para mejorar su calidad.

3.16.1 Tratamiento del agua residual por coagulación-floculación (Prueba de jarras)

La prueba de jarras, que simula las condiciones de coagulación-floculación, se realizó con la muestra de agua residual color turquesa, el procedimiento seguido fue:

1. Se agregó la misma cantidad de agua residual en cada jarra.
2. Los reactivos coagulantes y floculantes se dosificasion con jeringas. Se colocaron dos jeringas por jarra, una con el coagulate polimérico comercial y la otra con el floculante (poliacrilamida catiónica).
3. El coagulante se agregó a cada jarra de forma ascendente con dosis de 1 a 6 mL. Se agregaron 3 mL de floculante a las jarras 1, 2, 3 y a las jarras 4, 5, 6 se les agregaron 6 mL.
4. Se prendió el equipo de prueba de jarras.
5. Se inició con 1 minuto de agitación rápida a 100 rpm para homogenizar la muestra.
6. Se bajó la velocidad a agitación a 25 rpm, para agregar en cada jarra el coagulante y el floculante, en ese orden.
7. Se mantuvo la agitación durante 10 minutos a 25 rpm, para la formación de los flóculos, al término de ese tiempo se dejó que los flocs sedimentaran y se eligió la mejor jarra (mejor coloración, mayor cantidad de sedimentos) para posteriormente tratar la solución por adsorción (jarra %).

En la figura 8 se muestra la prueba de jarras durante el tratamiento por coagulación-floculación de la muestra de agua residual conteniendo colorantes.

Figura 8. Equipo de jarras con muestra de agua residual

3.16.2 Tratamiento del agua residual combinando dos técnicas

Se realizó la adsorción estática de la muestra de agua residual sin tratamiento previo y combinando los tratamientos por coagulación – floculación seguida de la adsorción. Para la muestra previamente tratada por el método de coagulación se dejó 24 h en contacto con los carbones CarChiQC600 y CarChiQE600. Cuando las aguas residuales se trataron únicamente por adsorción se utilizaron relaciones m/V diferentes 5 g/L para el agua de color turquesa y de 3 g/L para el agua azul. Se procedió como se indicó en la adsorción estática.

3.17 Parámetros considerados en la calidad del agua residual

Los parámetros de calidad que se consideran en el tratamiento del agua residual cambian respecto al tipo de contaminante del agua que se analiza.

Para las muestras de agua residual tratadas con uno o varios métodos se consideraron los siguientes parámetros de calidad y se compararon, con los valores del agua residual sin ningún tipo de tratamiento:

- pH
- Conductividad
- Color

- Sólidos suspendidos (SS)
- Sólidos totales (ST)
- Demanda Química de Oxígeno (DQO)

3.18 Adsorción en sistemas de flujo o continuos

Se realizó el montaje de un sistema de flujo para determinar la posible aplicación del carbón en sistemas continuos de adsorción.

Se pesaron 3 g de CarChiQC600 con tamaño de partícula de 0.25-0.42 mm y se colocaron en un tubo de vidrio al que previamente se le colocó un tapón de poliuretano para evitar que el carbón se saliera de la columna. Se agregó el carbón y se colocó otro tapón en la parte superior para lograr la distribución uniforme de la solución del colorante BB9 con una concentración de 100 mg/L sobre el carbón. La velocidad de flujo se mantuvo entre 3 - 3.5 mL/min.

3.19 Equipo utilizado

El presente trabajo de tesis se realizó en el laboratorio de Ingeniería Ambiental del laboratorio integral de la Facultad de Ingeniería. En la siguiente tabla se muestra la relación de equipo que se utilizó.

Tabla 5. Equipo utilizado

Equipo	Marca / modelo
Mufla	Thermolyne 48000
Reactor para digestión de muestras de DQO	HACH
Agitador Multipropósito	CVP 2000 P Scientific
Cuba de Ultrasonido	Branson 1510
Desecador	Sampia Dry Keeper
Parrilla de agitación magnética	Corning
Estufa	Felisa
Estufa	SHEL.-LAB.
Prueba de jarras	PHIPPS & BIRD PB-700
Bomba de vacío	Controls
Balanza analítica	OHAUS
Espectrofotómetro	HACH DR 5000
Potenciómetro	CONDUCTRONIC PC18

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1 Características de los carbones activados preparados a partir de semillas de chirimoya

Los carbones preparados utilizando como precursor las semillas de chirimoya se designaron como CarChiQC600 (cascarilla) y CarChiQE600 (embrión). En la tabla 6 se presentan las características de preparación de los carbones sintetizados, la velocidad de calentamiento durante la carbonización, el rendimiento y el contenido de cenizas de los carbones.

Tabla 6. Características de los carbones activados

Carbón	Vel. calentamiento (°C/min)	Rendimiento (%)	Cenizas (%)
CarChiQC600	4.6	25.8	7.6
CarChiQE600	4.6	10.6	6.9

El rendimiento del carbón preparado a partir de la cascarilla (CarChiQC600) es superior al del preparado con el embrión de las semillas de chirimoya (CarChiQE600), esto puede deberse a que la cascarilla es un material duro comparado con el embrión, con un mayor contenido de lignina. En la figura 9 se puede observar el aspecto de los carbones, tanto de la cascarilla como del embrión de la semilla de chirimoya. Claramente se ve que tienen semejanzas con sus precursores, aunque entre ellos son diferentes.

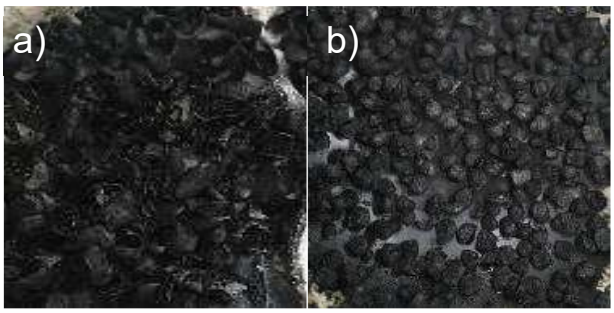


Figura 9. Aspecto físico de los carbones a) CarChiQC600 y b) CarChiQE600 después de la carbonización.

Estas imágenes nos permiten afirmar que las características del carbón dependen en gran medida de la materia prima utilizada en su síntesis.

4.2 Punto de carga cero

En la figura 10 se observa la gráfica con las curvas del punto de carga cero de los carbones que se sintetizaron, en ambos casos el pH_{pzc} fue ácido siendo de 2 para CarChiQC600 y 2.4 para CarChiQE600. Estos valores indican que ambos carbones presentan un carácter aniónico en su superficie.

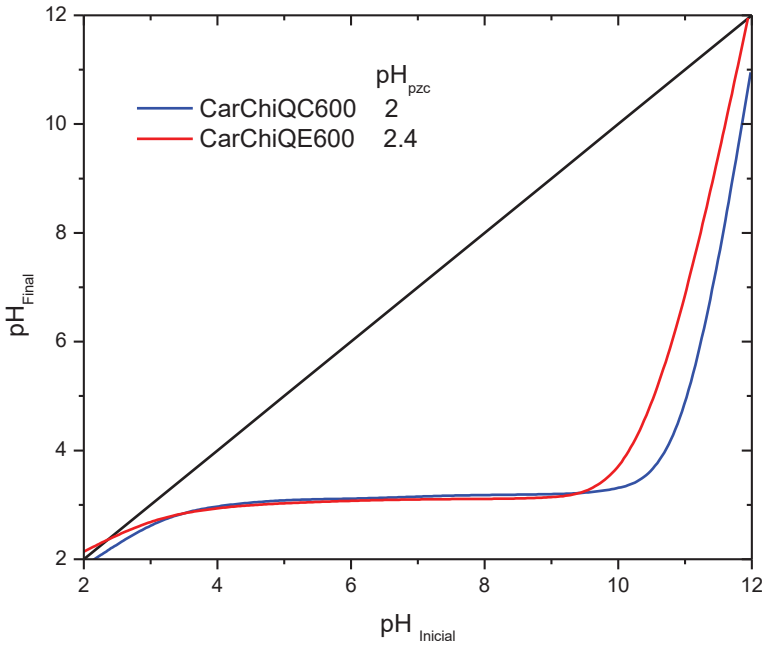


Figura 10. pH_{pzc} de los carbones preparados

4.3 Microscopía electrónica de barrido

En la figura 11 se muestran las micrografías obtenidas por SEM de los carbones CarChiQC600 y CarChiQE600. Para ambos carbones activados se presentan aumentos de 200X y 1000X.

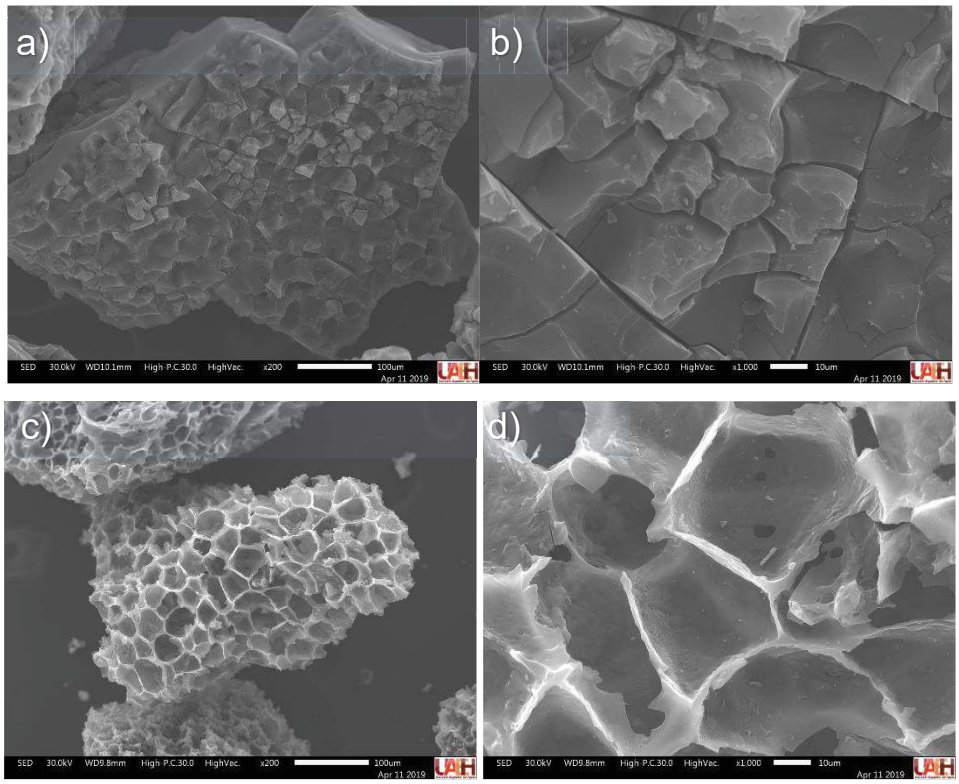


Figura 11. Aspecto superficial de los carbones CarChiQC600 a) 200X, b) 1000X y CarChiQE600 c) 200X y d) 1000X.

En las micrografías con aumentos de 200X se pueden observar partículas de forma irregular. Para CarChiQC600 la superficie es lisa, quebradiza y con pequeñas partículas adheridas. En CarChiQE600 se pueden observar cavidades de formas irregulares que van desde formas semicirculares a cuadradas con un tamaño semejante. Como la materia prima presenta diferente estructura, no obstante que ambas se obtuvieron de las semillas de chirimoya, se observa que el carbón obtenido de la cascarilla tiene forma como de placa y el de embrión tiene una forma más abultada, lo que repercute en su densidad.

4.4 Densidad aparente

Los valores de la densidad aparente fueron de 0.4454 y 0.2067 g/mL para CarChiQC600 y CarChiQE600 respectivamente. Estos valores nos indican que el carbón que se elaboró a partir de la cascarilla es casi el doble de pesado que el que se elaboró del embrión de la semilla de la chirimoya. En las micrografías se pudo observar que CarChiQC600 presenta una estructura más compacta y densa en comparación con CarChiQE600.

4.5 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción permite determinar el tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción de los colorantes sobre los carbones activados. En la figura 12 se muestran las gráficas de cinética de adsorción de los colorantes seleccionados (BB9, BB3, BY28, BV3 y BR18) con una concentración inicial de 500 mg/L sobre los carbones CarChiQC600 y CarChiQE600. El tratamiento de los resultados de cinética de adsorción con la ecuación de pseudo segundo orden permitió determinar, la constante de equilibrio (k_2), la cantidad de colorante adsorbida cuando se alcanzó el equilibrio (q_{eq}) y la velocidad de adsorción de cada colorante sobre los dos adsorbentes (H).

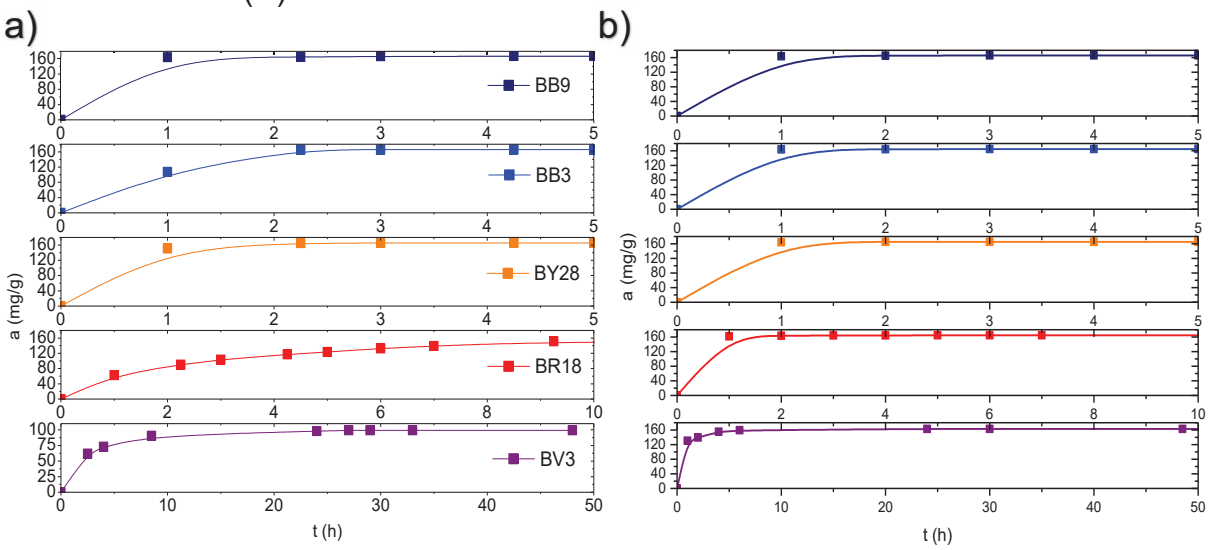


Figura 12. Cinética de adsorción de los colorantes sobre a) CarChiQC600 y b) CarChiQE600.

Debido a las diferentes estructuras moleculares de los colorantes, el proceso de adsorción puede ser más o menos rápido. En la tabla 7 se presentan los resultados de la cinética de adsorción para cada colorante con los dos carbones preparados. Aunque los datos fueron tratados tanto con las ecuaciones de pseudo primer y pseudo segundo orden, sólo se presentan los resultados de pseudo segundo orden que fueron los que presentaron coeficientes de correlación de 1, es decir, un mejor ajuste de los datos.

Tabla 7. Cinética de adsorción de pseudo segundo orden para cada colorante en los dos carbones

Colorante	CarChiQC600				CarChiQE600			
	α_{eq}*	k_2**	H***	R^2	α_{eq}*	k_2**	H***	R^2
BB9	166.67	0.180	5000	1	166.67	0.90	25000	1
BB3	181.82	0.013	435	0.99	163.93	1.24	33333	1
BY28	169.49	0.018	526	0.99	166.67	0.60	16667	1
BV3	103.09	0.007	75	1	163.93	0.03	714	1
BR18	178.57	0.003	87	1	163.93	0.53	14286	1

* α_{eq} en mg/g

** k_2 en g/h*mg

*** H en mg/h*g

Los altos valores de H de los colorantes en CarChiQE600 indican que se adsorben más rápido en este carbón, esto puede deberse a que CarChiQE600, tiene una mayor cantidad de mesoporos y las moléculas de los colorantes pueden adsorberse más fácilmente en poros más grandes.

4.6 Adsorción estática

Para la adsorción estática de los colorantes textiles de tipo básico seleccionados presentes en solución acuosa con una concentración de 300 mg/L, se obtuvieron altos porcentajes de adsorción de los colorantes (casi del 100%) en ambos carbones. En la figura 13 se puede observar la adsorción, casi total, de los cinco colorantes básicos estudiados.

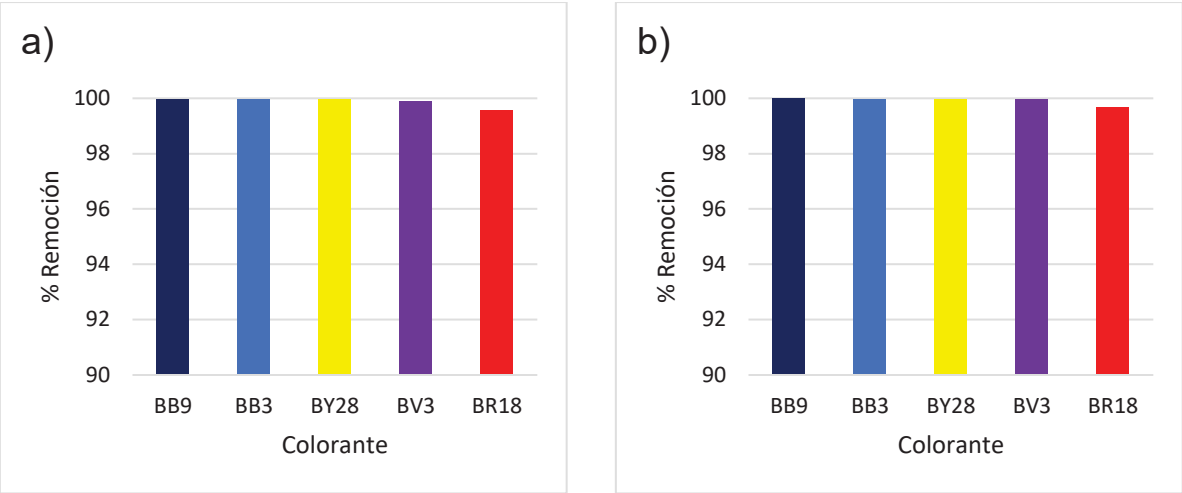


Figura 13. Adsorción de colorantes básicos en solución acuosa con una concentración de 300 mg/L de los colorantes sobre los carbones a) CarChiQC600 y b) CarChiQE600.

Estos altos porcentajes de remoción se deben al carácter aniónico de la superficie de los carbones ($pH_{pzc} \approx 2$). Lo cual los hace capaces de interaccionar fuertemente con moléculas catiónicas como las de los colorantes básicos.

4.7 Adsorción de colorantes en soluciones binarias

En la industria textil es común la igualación de tonalidades durante el teñido de las telas. Por tal motivo en algunas ocasiones es necesario utilizar mezclas de colorantes para lograr las tonalidades deseadas. El agua residual generada en estos casos, contendrá entonces, más de un colorante.

Con la adsorción de soluciones binarias, se puede analizar y observar la adsorción competitiva que existe entre los colorantes, sobre los sitios activos de los carbones, considerando que todas las muestras se someten a las mismas condiciones. En la figura 14 se muestran las gráficas de la adsorción con las soluciones binarias sobre CarChiQC600 y CarChiQE600.

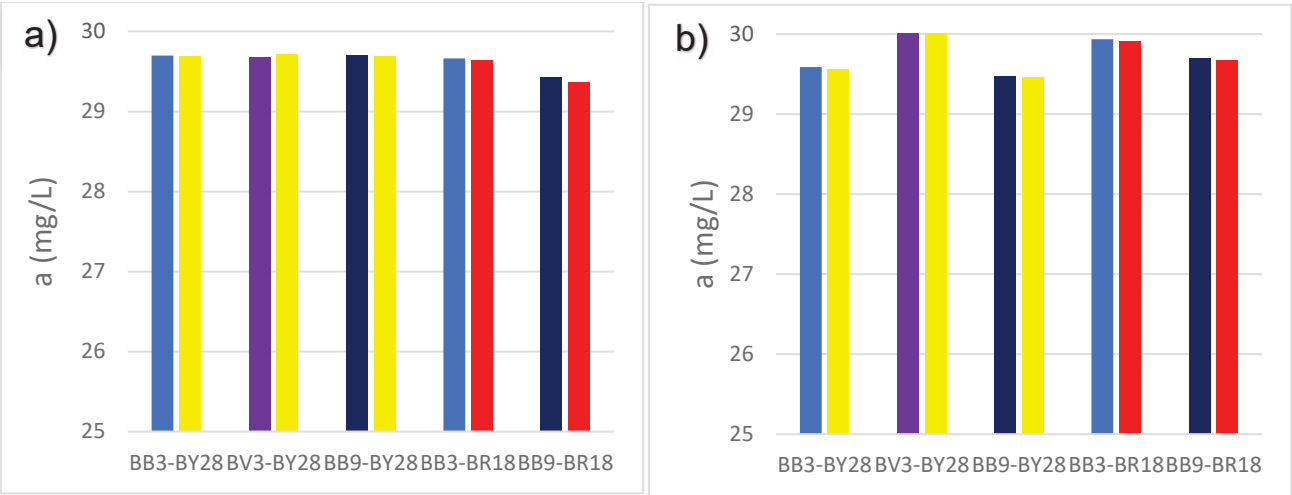


Figura 14. Adsorción de colorantes básicos en soluciones binarias en los carbones a) CarChiQC600 y b) CarChiQE600.

Se observó que la adsorción no transcurrió a la misma velocidad para los dos colorantes presentes en la solución, sino que en la mayoría de las soluciones se adsorbió primero un colorante y después el otro. Al final de la adsorción quedó una ligera tonalidad de uno de los colorantes y no del color secundario que se formó al mezclar ambos. Este comportamiento se puede observar en las gráficas de la figura 14. Aunque ambos colorantes se adsorben casi completamente, una de las barras queda ligeramente debajo de la otra. Si observamos la figura 13 podemos ver que BR18 no se remueve completamente y es la barra que quedó ligeramente abajo en ambas mezclas con azul para ambos carbones.

4.8 Regeneración en la adsorción estática

La regeneración de los carbones tiene como objetivo la reutilización de los mismos y permite conocer si la capacidad de adsorción disminuye o permanece constante durante la adsorción de colorantes en soluciones acuosas de 300 mg/L. En la figura 15 se muestra la comparación del porcentaje de remoción de los colorantes sobre el carbón sin regenerar y después de regenerarlo.

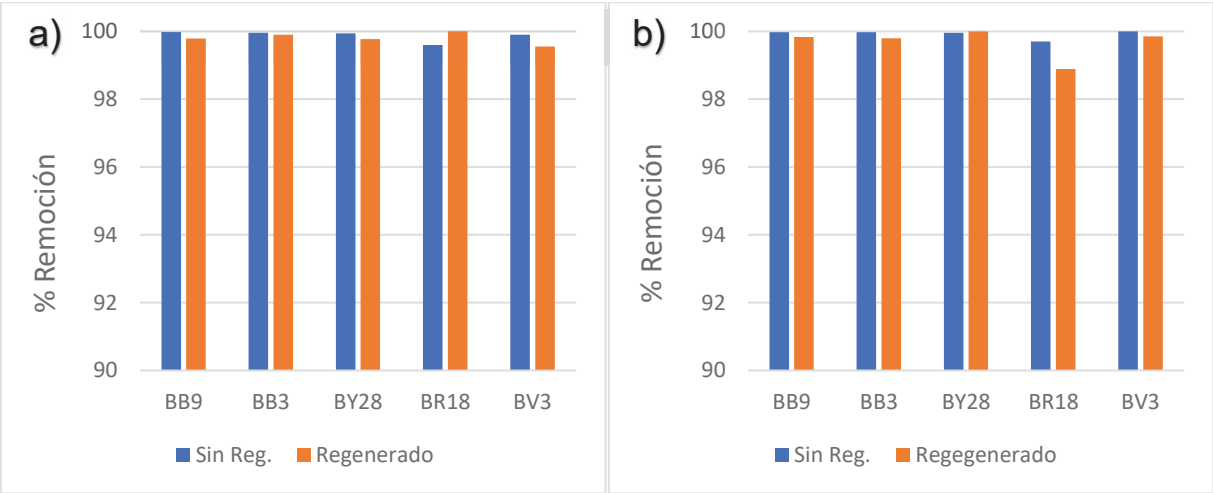


Figura 15. Comparación de la capacidad de adsorción sin regenerar y después de la regeneración a) CarChiQC600 y b) CarChiQE600.

La capacidad de adsorción no disminuye considerablemente con respecto a la de los carbones sin regenerar, aunque se observó que se requiere más tiempo de contacto (72 h vs. 24 h) para que se obtengan aproximadamente los mismos resultados, lo cual se puede deber a que la superficie se modifica después de ser calcinado el carbón durante la regeneración.

4.9 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción nos dan información sobre la capacidad de adsorción de los carbones. Se encontró que la máxima capacidad de adsorción de los colorantes se encontraba en el rango de 196 - 500 mg/g para el carbón CarChiQC600 y entre 250 – 417 mg/g para CarChiQE600.

Los datos de adsorción fueron tratados con los modelos de las isotermas de Langmuir y Freunlich, con el modelo de Freundlich no se obtuvo un buen ajuste. Fue con el modelo de Langmuir con el que se obtuvo un buen ajuste de los datos de adsorción, obteniéndose la máxima capacidad de adsorción o capacidad de la monocapa y la constante de Langmuir para cada colorante, en la figura 16 se muestran las isotermas de adsorción de los colorantes básicos sobre CarChiQC600 y CarChiQE600.

Los puntos representan los datos experimentales y las líneas el ajuste de los datos al modelo de la isoterma de Langmuir.

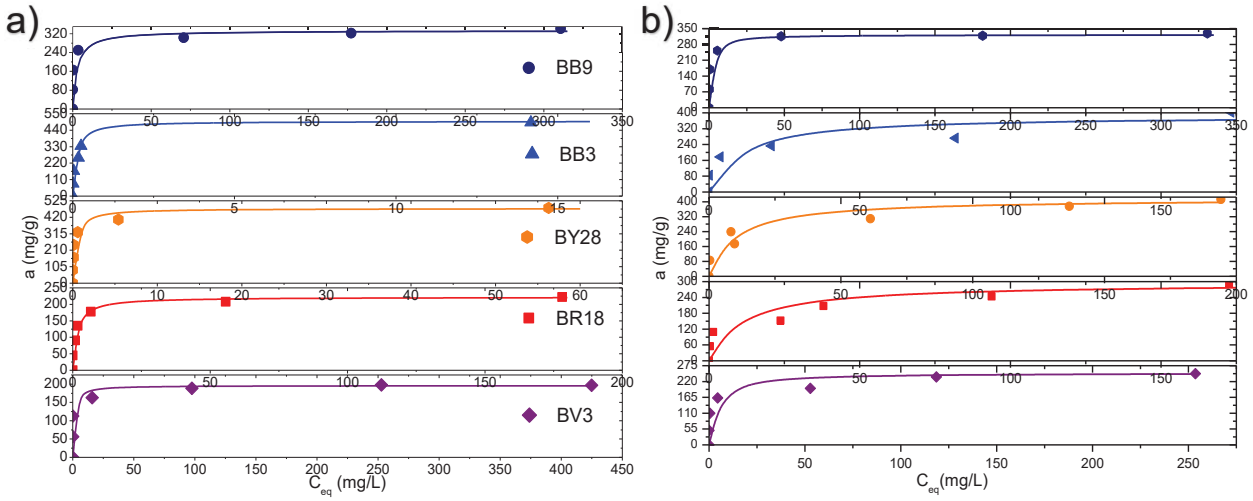


Figura 16. Isotermas de adsorción de colorantes básicos sobre a) CarChiQC600 y b) CarChiQE600.

En la tabla 8 se presentan los parámetros de Langmuir (a_m, K_L y R_L). los altos coeficientes de correlación ($R^2 \approx 1$) indican que los datos experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir.

Debido a las diferencias en las estructuras químicas de los colorantes los tiempos de contacto fueron diferentes, como se determinó en la cinética de adsorción BB9, BB3 y BY28 requirieron menos tiempo y BR18 y BV3 más.

Tabla 8. Parámetros de Langmuir de colorantes básicos sobre los carbones

Colorante	CarChiQC600				CarChiQE600			
	a_m *	K_L **	R_L	R^2	a_m *	K_L **	R_L	R^2
BB9	333	0.366	0.003-0.016	0.999	323	0.66	0.001-0.009	0.999
BB3	500	10	0.0001-0.0006	0.999	385	0.10	0.01-0.06	0.970
BY28	476	3	0.0003-0.002	0.999	417	0.10	0.01-0.06	0.990
BR18	222	0.662	0.001-0.009	0.999	294	0.09	0.01-0.06	0.979
BV3	196	0.895	0.001-0.007	0.999	250	0.25	0.004-0.023	0.997

*a_m en mg/g

**K_L en L/mg

Los pequeños valores de R_L (cercanos a cero) indican la naturaleza favorable de la adsorción de todos los colorantes sobre ambos carbones.

Para ambos carbones se pueden observar diferencia de comportamiento en todos los parámetros, principalmente en la capacidad de la monocapa según el colorante que se retenga sobre la superficie y el tiempo de contacto necesario. Aunque tanto CarChiQC600 y CarChiQE600 se prepararon a partir de la misma materia prima su comportamiento adsorptivo es diferente.

4.10 Determinación de la superficie específica de los carbones por adsorción de N_2 y adsorción de azul de metileno (BB9)

Mediante la construcción de las isotermas de adsorción de N_2, se puede obtener la caracterización física de la superficie del carbón. La determinación de la superficie específica de los carbones activados (CarChiQC600 y CarChiQE600), se realizó con ambas técnicas, adsorción de N_2 y de azul de metileno (BB9), los resultados se reportan en la tabla 9 que se muestra a continuación.

Tabla 9. Superficie específica de los carbones sintetizados

Carbón	S_{BET}[1]	S_{BB9}[2]	V_{TP}[3]	$V_{\mu P}$[4]	%µPoro	V_{MesoP}[5]	$D_{PromPoro}$[6]
CarChiQC600	1253.1	615.1	0.668	0.288	43 %	0.38	2.13
CarChiQE600	1196.6	595.3	0.670	0.269	40 %	0.401	2.24

[1] S_{BET} = Superficie específica por adsorción de N_2 (m^2/g)

[2] S_{BB9} = Superficie específica por adsorción de BB9 (m^2/g)

[3] V_{TP} = Volumen total de poro (cm^3/g)

[4] $V_{\mu P}$ = Volumen de micro de poro (cm^3/g)

[5] V_{MesoP} = Volumen de meso de poro (cm^3/g)

[6] $D_{PromPoro}$ = Diámetro promedio de poros (nm)

Se puede observar que para ambos carbones la superficie específica es mayor la calculada por adsorción de nitrógeno (0.162 nm^2), esto se debe a que las moléculas de nitrógeno son de menor tamaño molecular que las de BB9 (0.98 nm^2) por lo que estas se pueden acomodar de una mejor forma dentro de los poros de los carbones, permitiendo obtener un dato más exacto de la superficie de los carbones.

En el caso de la superficie específica por adsorción de nitrógeno, esta fue mayor para CarChiQC600 en comparación con CarChiQE600, esto nos indica que CarChiQC600 tiene mayor microporosidad.

En la figura 17 se muestran las gráficas de adsorción y desorción de N_2 para ambos carbones. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC la isoterma de adsorción de N_2 para CarChiQC600 (Tipo I) corresponde a un sólido microporoso y la de CarChiQE600 (Tipo IV) a la de un sólido mesoporoso. Aunque ambos carbones presentan tanto microporos como mesoporos en CarChiQC600 el volumen de microporo de 43 % es mayor (0.288 cm^3/g) con respecto al de CarChiQE600 de 40 % (0.269 cm^3/g), también CarChiQC600 tiene un diámetro promedio de poro cercano al límite superior de los microporos (2.13 nm).

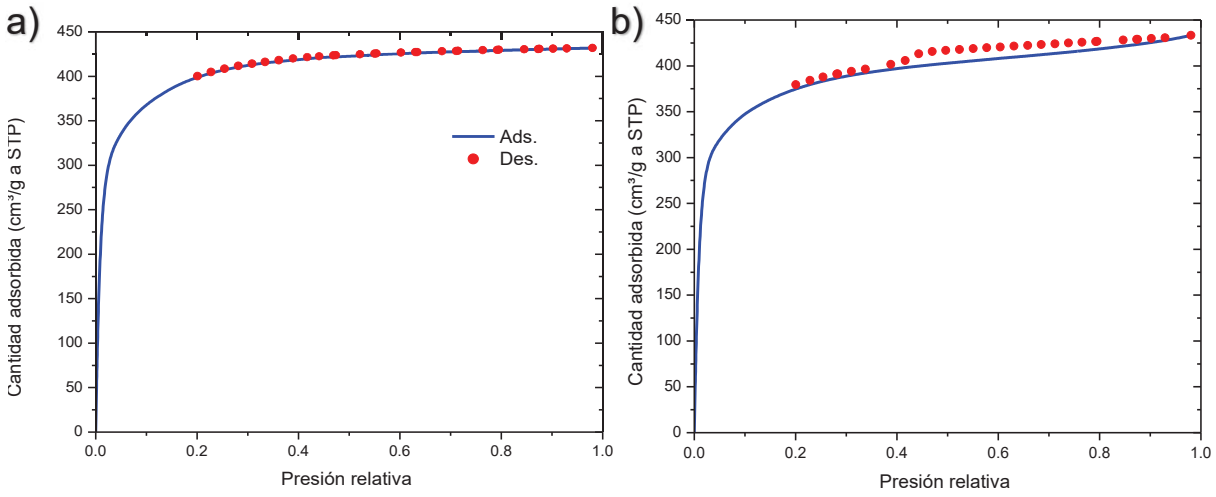


Figura 17. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para a) CarChiQC600 y b) CarChiQE600

4.11 Tratamiento aplicado al agua residual

Para el tratamiento de los efluentes textiles, tanto del agua turquesa como de la azul, se empleó la técnica de adsorción, en el caso del agua color turquesa se aplicó previamente el tratamiento de coagulación-floculación. Ambos efluentes fueron tratados con los carbones activados, reportando los resultados obtenidos en ambos casos.

4.11.1 Tratamiento del agua residual por coagulación-floculación

La prueba de jarras se realizó con la muestra de agua residual turquesa. Se seleccionó la jarra 5 (J5) ya que esta fue la que presentó los mejores resultados, mayor volumen de sedimento y una menor coloración, por lo que se determinó que la cantidad óptima de coagulante polimérico comercial fue de 6.6 mL/L y la cantidad óptima de floculante (poliacrilamida catiónica 0.05%) de 4 mg/L.

4.11.2 Tratamiento del agua residual por adsorción

Las aguas residuales fueron tratadas por adsorción estática como se describió en el capítulo 3, se manejaron diferentes tiempos de contacto, debido a las diferentes características que presentaron los efluentes textiles. Para el agua residual de color turquesa el tratamiento de adsorción se realizó después de la coagulación floculación.

Los parámetros considerados en la evaluación de la calidad de los efluentes textiles antes y después de los tratamientos, ya sea por coagulación-floculación, por adsorción o ambos fueron: pH, conductividad eléctrica, color, sólidos suspendidos y totales y DQO.

4.12 Parámetros considerados en la calidad del agua residual

Los valores de los parámetros después de los tratamientos se comparan con los de las aguas residuales sin tratar en todos los casos.

4.12.1 pH

El pH es un parámetro indirecto de medición de la contaminación, sólo indica la acidez o alcalinidad de los efluentes. En la figura 18 se comparan los pHs de los dos efluentes textiles tratados con ambos carbones.

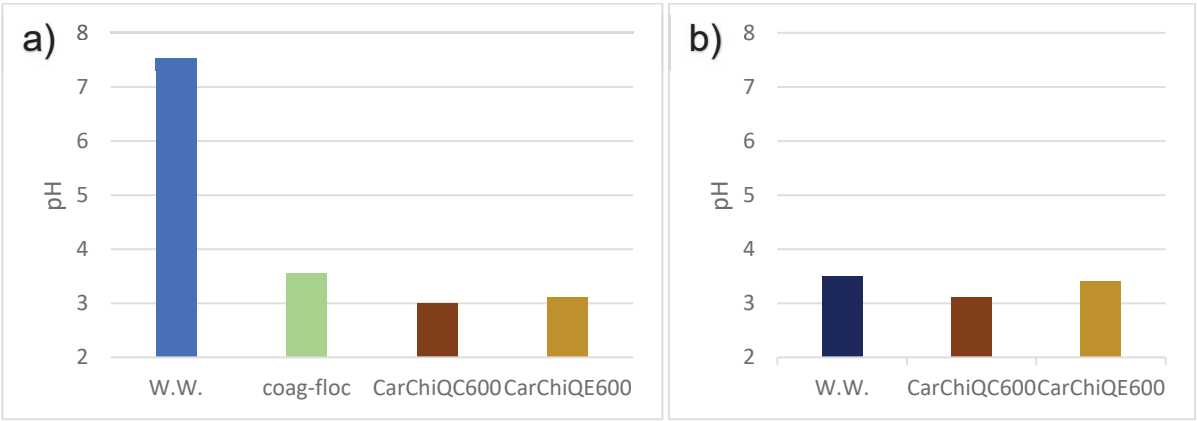


Figura 18. Comparación de pH para las aguas residuales antes y después de los tratamientos a) turquesa y b) azul

En ambos casos el pH de los efluentes textiles disminuyó debido a que ambos carbones tienen un carácter ácido, como lo indicó su punto de carga cero.

4.12.2 Conductividad

La conductividad mide la cantidad de sales presentes en el agua. En la figura 19 se comparan las conductividades de los dos efluentes textiles tratados con ambos carbones.

El agua residual turquesa presentó un valor de conductividad muy elevado, lo que indica un alto contenido de sales en este efluente, después del tratamiento de coagulación-floculación la conductividad disminuye considerablemente y mantiene casi el mismo valor después de la adsorción con CarChiQE600.

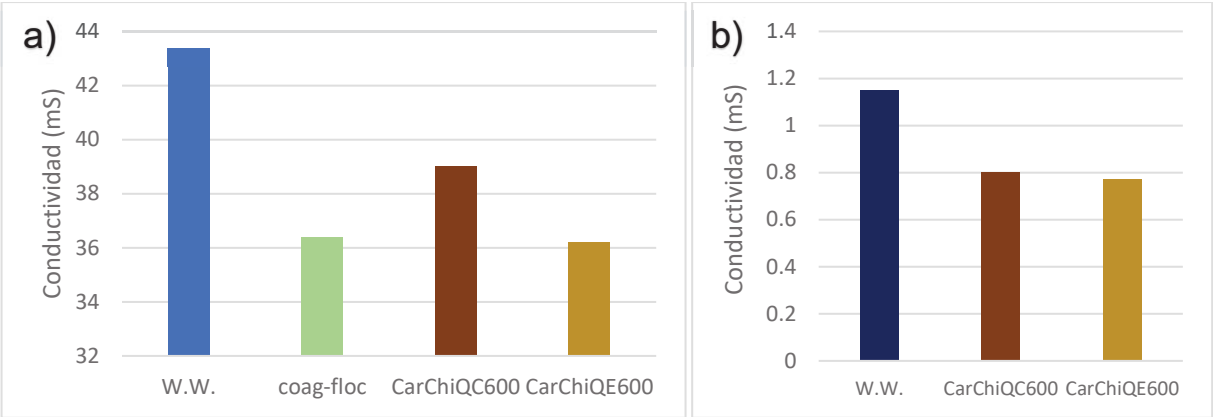


Figura 19. Comparación de conductividad para las aguas residuales antes y después de los tratamientos a) turquesa y b) azul

En el caso del agua de color azul su conductividad no es tan elevada y después del tratamiento con CarChiQC600 y CarChiQE600 se presentó la disminución de este parámetro, esto indica que los carbones son capaces de remover además de los colorantes, cierta cantidad de sales presentes en los efluentes textiles.

4.12.3 Color

El color en unidades Pt – Co se muestra en la figura 20 para ambos efluentes, antes y después del tratamiento con CarChiQC600 y CarChiQE600.

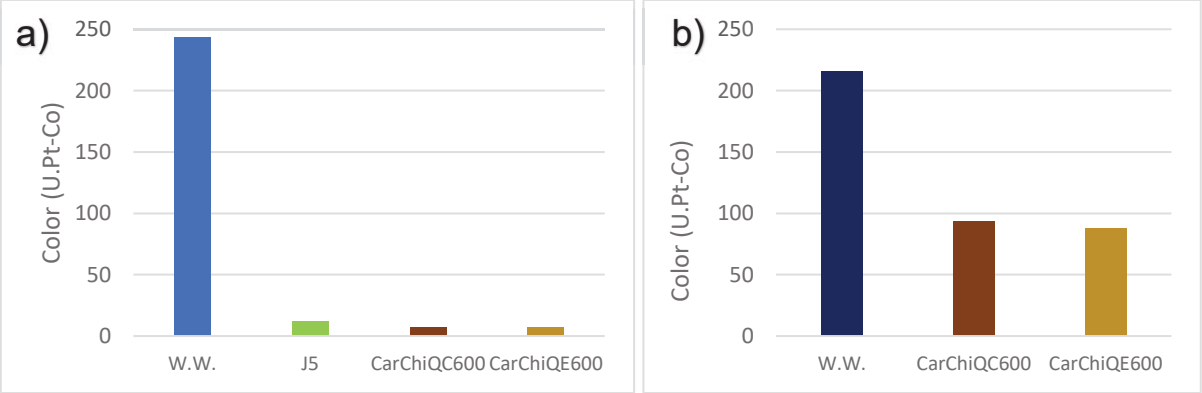


Figura 20. Comparación del color para las aguas residuales antes y después de los tratamientos a) turquesa y b) azul

Para el agua turquesa se observó una disminución de color considerable desde la aplicación del primer tratamiento (coagulación-floculación) y con el segundo tratamiento (adsorción) fue menor el color que presentó la solución. En el caso del agua azul con sólo el tratamiento de adsorción se obtuvieron remociones de más del 50% del color. Aunque se observó que la solución no mostraba coloración alguna, sino turbiedad y esta fue la que se detectó en el espectrofotómetro.

4.12.4 Sólidos suspendidos (SS) y Sólidos totales (ST)

En la figura 21 a) se muestran los SS para el efluente turquesa antes y después de los tratamientos que se realizaron. Se puede observar que para el agua turquesa previo a la adsorción se eliminaron completamente los sólidos suspendidos con el tratamiento de coagulación-floculación, en el caso de la adsorción con CarChiQC600 se incrementaron ligeramente, esto fue debido a que las muestras se agitaron durante la adsorción y los carbones se pudieron desmoronar un poco produciendo pequeñas partículas. En la figura 21 b) se muestran los ST del efluente azul antes y después del tratamiento de adsorción con ambos carbones, los sólidos totales disminuyeron en un 36% aproximadamente. En este caso la disminución de sólidos totales no es tan alta como la de los sólidos suspendidos debido a que la concentración de SS es muy baja (14 mg/L) contra la de los sólidos totales (1300 mg/L).

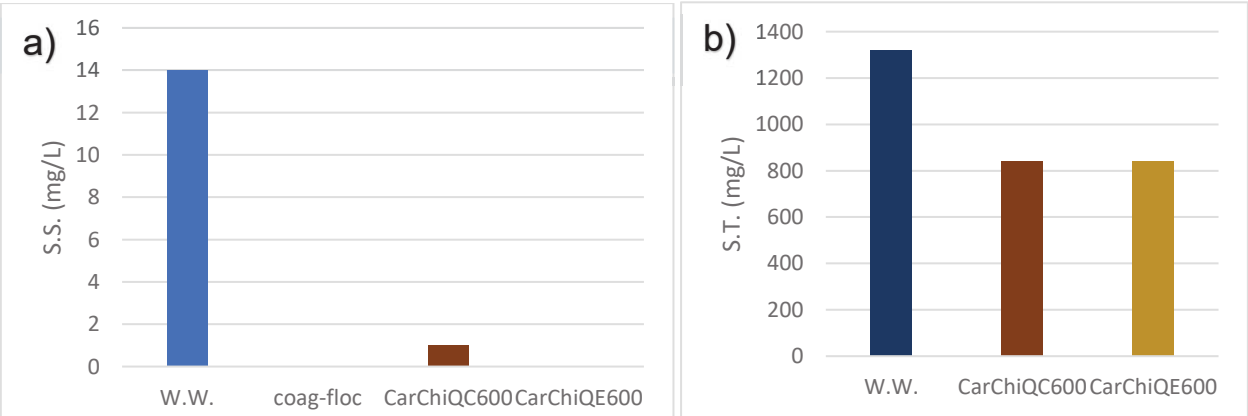


Figura 21. Sólidos suspendidos y totales para el agua residual a) turquesa y b) azul respectivamente.

4.12.5 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

En la figura 22 se muestran los valores de DQO en los efluentes textiles antes y después de los tratamientos.

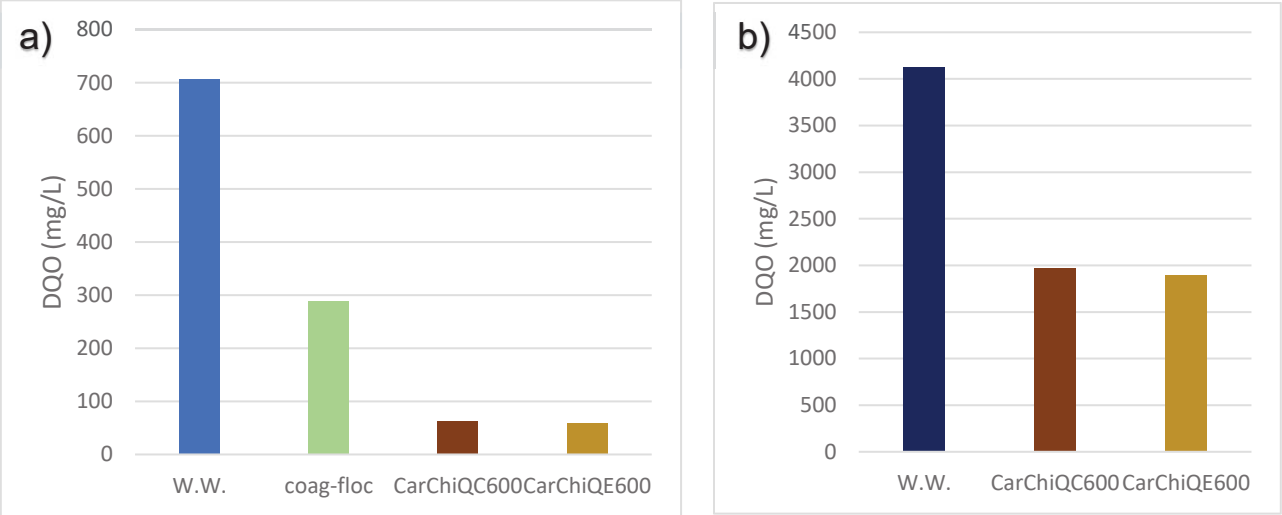


Figura 22. Comparación de la DQO para las aguas residuales antes y después de los tratamientos a) turquesa y b) azul

En cuanto a la DQO en el agua residual turquesa se obtiene una reducción del 60% después de la coagulación-floculación la cual mejora considerablemente después del tratamiento de adsorción, obteniéndose una reducción de 91% aproximadamente. El agua residual azul que sólo se trató por adsorción disminuyó el 50 %, esto se debe a la presencia de ácido acético que fue empleado en el proceso de teñido con colorantes básicos. El cuál por su alta carga no es adsorbido completamente por los carbones.

4.12.6 Calidad del agua residual tratada

En la tabla 10 se resume la calidad inicial y final de los efluentes textiles

Tabla 10. Calidad de las aguas residuales

	pH	Cond. (mS)	S.S. (mg/L)	% Rem. Color	% Rem. DQO	Solidos Totales (mg/L)	t de contacto (h)
W.W. Turquesa	7.53	43.4	81	-	-	44775	-

Coag-floc	3.56	36.4	0	95.1	59.1	46200	-
CarChiQC600	3	39	1	97.1	91.1	46300	5
CarChiQM600	3.12	36.2	0	97.1	91.5	47100	5
W.W. Azul	3.5	1.2	14	-	-	1320	-
CarChiQC600	3.11	0.8	21	56*	52.23	840	24
CarChiQE600	3.41	0.77	19	59.3*	54.07	840	24

*Lectura de 2 h de contacto

4.13 Adsorción en un sistema de flujo

En la figura 23 se muestra el sistema de flujo montado, consiste de una columna empacada con CarChiQC600, se observa en el embudo de separación la fuerte coloración azul que tenía la solución de BB9, con una concentración inicial de 100 mg/L y después de que ha pasado a través de la columna de carbón la solución es incolora (vaso de precipitados). Se filtraron 5 L de solución de BB9 a una velocidad de flujo entre 3.5 y 5 mL/min. La retención final fue de 496 mg de BB9 en la columna de carbón.

Se utilizó CarChiQC600 para el sistema de flujo debido a que su porcentaje de rendimiento es mayor que el CarChiQE600.

Figura 23. Sistema de flujo con CarChiQC600

Conclusiones

- La hipótesis planteada se cumplió satisfactoriamente, ya que los carbones preparados a partir de las semillas de chirimoya son altamente efectivos en la adsorción de colorantes textiles.
- Los carbones que se prepararon a partir de la misma materia prima presentaron diferencias, reflejadas en su caracterización y comportamiento de adsorción de colorantes presentes en soluciones acuosas y aguas residuales.
- Ambos carbones presentaron una alta superficie específica por adsorción de N_2, siendo ligeramente mayor la del carbón elaborado con la cascarilla (1253 m^2/g) en comparación con la del carbón preparado a partir del embrión (1196 m^2/g).
- Los carbones (CarChiQC600 y CarChiQE600) presentaron altos porcentajes de remoción (≈100%) de los colorantes básicos presentes en las soluciones acuosas.
- La presencia de más de un colorante en las soluciones, no afecta la capacidad de adsorción de los carbones.
- Combinando dos técnicas de tratamiento: coagulación-floculación y adsorción, la calidad del agua residual mejoró considerablemente, además fue más rápido su tratamiento, ya que se redujo el tiempo de contacto y la cantidad de carbón utilizada.
- Después del tratamiento de efluentes textiles utilizando los carbones preparados, los parámetros de calidad de las aguas tratadas disminuyeron considerablemente, logrando la disminución de la DQO hasta en un 91.5%.
- La regeneración de los carbones no afectó su capacidad de adsorción, aunque si se incrementó el tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio.
- El rendimiento de CarChiQE600 fue menor que el de CarChiQC600, por lo que el segundo fue el que se utilizó en el montaje del sistema de flujo, adsorbiendo completamente 3 g de carbón, el colorante presente en 5 L de solución.

REFERENCIAS

1. Water in the productive prosses, UNESCO (2011) http://www.unesco.org/new/fileadmin/MULTIMEDIA/FIELD/Venice/pdf/special_events/bozza_scheda_DOW_9_1.2.pdf.
2. Herrera-González, A. M., Peláez-Cid, A. A. & Caldera-Villalobos, M. (2019). Adsorption of textile dyes using an activated carbon and crosslinked polyvinyil phosphonic acid composite. Journal Environmental Management, 234, 237-244.
3. Herrera-González, A. M., Peláez-Cid, A. A. & Caldera-Villalobos, M. (2017). Adsorption of textile dyes present in aqueous solution and wastewater using polyelectrolytes derived from chitosan. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 92,1488–1495.
4. Elizalde-González, M. P., Geyer, W., Guevara-Villa M. R. G., Mattusch, J., Peláez-Cid, A. A. & Wenrich, R. (2006). Characterization of an adsorbent prepared from maize waste and adsorption of three classes of textile dyes. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Aspects, 278, 89–97.
5. Peláez-Cid, A. A., Tlalpa-Galán, M. A. & Herrera-González, A. M. (2013). Carbonaceous material production from vegetable residue and their use in the removal of textile dyes present in wastewater. IOP Conference Series: Materials Sciencie and Engineering, 45, 012023.
6. Peláez-Cid, A. A., Herrera-González, A. M., Salazar-Villanueva, M. & Bautista-Hernández, A. (2016). Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization. Journal of Enviromental Management, 181, 269-278.
7. Gobierno de México (junio 2019), Puebla y sus principales sectores productivos y estratégicos. Disponible en: https://www.gob.mx/se/articulos/puebla-y-sus-principales-sectores-productivos-y-estrategicos
8. Peláez-Cid, A. A. (2017). *Cuaderno de apuntes de Química textil y colorantes, Parte 2,* BUAP.

9. Peláez-Cid, A. A., Blasco-Sancho, S. & Michael-Matysik, F. (2008). Determination of textile dyes by means of non-aqueous capillary electrophoresis with electrochemical detection, Talanta 75, 1362-1368.
10. Gilbert, E. J. (2003). *Química textil, Tomo II. Materias Colorantes,* España: Ed. Universidad Politécnica de Valencia (UPV).
11. Lockuan-Lavado, F. E. (2012). *La industria textil y su control de calidad V. Tintorería*, Portugal: Creative commons.
12. Caldera-Villalobos, M., Peláez-Cid, A. A., Martins-Alho, M. A. & Herrera-González, A. M. (2018). Removal of dyes in wastewater using polylectrolytes containing tetrazole groups. Korean Journal of Chemical Enginnering, 35, 2394–2402.
13. Kerry, J., Hand, W., Crittenden, J., Trussell, R. & Tchobanoglous, G. (2012) *Principios de tratamiento del agua,* México (UAM) Ed. CENGAGE
14. Peláez-Cid, A. A., Velázquez-Ugalde, I., Herrera-González, A. M., & García-Serrano, J. (2013). Textile dyes removal from aqueous solution using Opuntia ficus-indica Fruit Waste as Adsorbent and its Characterization. Journal of Environmental Management, 130, 90-97.
15. Peláez-Cid, A.A., Hernández-Romero, V., Herrera-González, A. M., Bautista-Hernández, A. & Coreno-Alonso, O. (2019). Synthesis of actívated carbons from black sapote seeds, characterization and application in the elimination of heavy metals and textile dyes. Chinese Journal of Chemical Engineering. http://doi.org/10.1016/j.chjche/2019.04021.
16. Peláez-Cid, A. A. (2017) *Cuaderno de apuntes de contaminación en la industria textil,* BUAP.
17. Arundel, J. (2002). *Tratamientos de aguas negras y efluentes industriales*. España: Ed. ACRIBIA.
18. Peláez-Cid, A. A., Vázquez-Barranco, A. & Herrera-González, A. M. (2014). Elimination of Dyes Present in Textile Industry Wastewater Using Adsorbent Materials Prepared from Brocoli Stem. Advanced Materials Research, 976, 207–211.

19. Elizalde-González, M. P., Mattusch, J., Peláez-Cid, A. A. & Wennrich, R. (2007). Characterization of adsorbent materials prepared from avocado kernel seeds: Natural, activated and carbonized forms. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 78, 185-193.
20. METCALF (1996). *Ingeniería de aguas residuales tratamiento, vertido y reutilización,* España: Ed. McGraw-HILL
21. Hernández-Montoya V. & Bonilla-Petriciolet A. Eds. (2012) *Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon* -Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment, Croatia: Ed. InTech.
22. Herrera-González, A. M., Caldera-Villalobos, M., Peláez-Cid, A. A. (2019). Adsorption of textile dyes using an activated carbon and crosslinked polyvinyl phosphonic acid composite. Journal of Environmental Management, 234, 237-244.
23. Peláez-Cid, A. A., Herrera-González, A. M., Bautista-Hernández, A. & Salazar-Villanueva, M. (2016). Preparation and characterization of activated carbon from Agave tequilana Weber for the removal of textile dyes and heavy metals. Desalination and Water Treatment, 57, 21105-21117.
24. Peláez-Cid, A. A., Herrera-González, A. M., Salazar-Villanueva, M. (2018). Adsorption of heavy metals on activated carbons and their respective lignocellulosic precursors experimental and theoretical approach. Desalination and Water Treatment, 104, 169–174.
25. González-Vega, M. E. (2013). Chirimoya (Annona cherimola Miller), frutal tropical y sub-tropical de valores promisorios. Cultivos Tropicales, 34, 52-63.