

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Químicas

Posgrado en Ciencias Químicas



Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias Químicas

ELABORACIÓN DE BIOSORBENTES A PARTIR DE TANINOS CONDENSADOS PARA LA
ADSORCIÓN DE 2,4-NITROFENOL, 2,4,6-TRICLOROFENOL Y LOS COLORANTES TIPO AZO
AR151 Y AB113

Presenta:

José Antonio Benavides Paredes

Director de Tesis:

Dra. María Ana Pérez Cruz

Puebla, Puebla Diciembre 2024

**BUAP**

Oficio PCQ/383/2024

Mtro. Alfredo Avendaño Arenaza
Director General de Bibliotecas
Presente

A través de este medio me dirijo a usted para informarle que la tesis con título **ELABORACIÓN DE BIOSORBENTES A PARTIR TANINOS CONDENSADOS PARA LA ADSORCIÓN DE 2,4-DINITROFENOL, 2,4,6-TRICLOROFENOL Y LOS COLORANTES TIPO AZO AR151 Y AB113**, ha sido avalada bajo los preceptos de integridad académica; por tanto, se autoriza la impresión de tesis del alumno:

Nombre del alumno: **José Antonio Benavides Paredes**Matrícula: **219470170**Facultad: **Facultad de Ciencias Químicas – Instituto de Ciencias**Programa Educativo: **Maestría en Ciencias Químicas**Licenciatura o Posgrado: **Posgrado**

Sin más por el momento, agradezco la atención al presente.

ATENTAMENTE**“Pensar bien, para vivir mejor”****H. Puebla de Z., a 20 de noviembre de 2024**
Dr. Juan Manuel Solano Altamirano
Secretario Académico
Dra. María Ana Pérez Cruz
Directora de Tesis

Dedicatoria

A mi mamá por darme la vida y a Naruto por las ganas de vivirla

Prólogo

Cuando comenzamos mis compañeros y yo los estudios de maestría en enero del 2019 no teníamos idea de lo que se nos vendría encima para diciembre con la pandemia de Coronavirus; lo que pensamos que sería cosa de unas cuantas semanas se nos convirtió en más de un año. Durante ese tiempo se mantuvo la esperanza de poder regresar a las instalaciones de la universidad para continuar con los experimentos y terminar con lo que se tenía planeado, sin embargo, ese retorno anhelado no llegó y nuestro plazo se venció.

Durante el periodo en el que estuvimos bajo la expectativa de regresar la Dra. María Ana y un servidor tuvimos que adaptarnos a la situación e improvisar, así que bajo la premisa de que “si la montaña no llega a Mahoma entonces Mahoma va a la montaña” decidimos adecuar un pequeño espacio y equiparlo para continuar con los experimentos. Bajo la dirección de la doctora se hizo lo que podrás leer en este trabajo, pudo haber sido más o pudo haber sido menos realmente no lo sé, por ahora solo puedo decir que es lo que es y confío en que de algo puedan contribuir los resultados obtenidos para trabajos futuros.

Además de lo mencionado quisiera contar una pequeña historia que llegó a mis oídos durante el tiempo de cuarentena. Antes de comenzar tendremos que ir unos cuantos siglos atrás hasta llegar a los griegos; pues ellos tenían un concepto denominado “demon” el cual hace referencia a diferentes elementos, uno de ellos hacía referencia al destino individual de cada persona que ha sido designado por los dioses desde el momento en que se nace; una segunda interpretación que podemos observar en los poemas homéricos hace referencia a una especie de criatura indeterminada de naturaleza divina que cuando tenía relación con el hombre le traía fortuna, suerte, un genio protector, inspiración creadora o también infortunios y calamidad, dependiendo de qué lado tuviera al demon el individuo. Incluso el divino Platón llegó a escribir acerca de estos seres en el Banquete donde establece que son seres que se encuentran en un punto medio entre dioses y humanos facilitando la comunicación entre ellos; así hace la descripción de uno de los demon más famosos “Eros”, la encarnación del amor.

La historia trata precisamente de la presencia de los demonios desde los griegos hasta el renacimiento italiano; comenzando con los griegos sabemos que cuando alguien creaba una obra de cualquier tipo, ya sea escrita, pintura, escultura o simplemente una nueva invención dicho artista no se llevaba todo el crédito por su creación, no se le veía como alguien talentoso y sobresaliente entre sus congéneres; se pensaba que dentro del espacio donde laboraba dicho artista se encontraban contenidos en el aire, en las paredes, en las herramientas mismas los demonios que acompañaban al artista y le susurraban al oído muy silenciosamente aquello que debía hacer, se le comunicaban en sueños y en pequeñas visiones a su alrededor. Estos demonios eran quienes entregaban al artista la inspiración creadora que le había sido designada por los dioses así que, si había a alguien a quien honrar tras un trabajo bien o mal hecho era a los dioses mismos, pues solo ellos sabían por qué lo habían designado así. Todo esto cambia después de el renacimiento donde el hombre tiene una fuerte postura y se le coloca en el centro de la intelección como la fuente creadora misma.

Cuento esta pequeña historia porque durante este tiempo me cuesta creer que sin la inspiración aportada por estos demonios hubiera podido terminar la tesis, de una u otra forma mientras redactaba este texto hubo múltiples momentos donde estaba lleno de confusión y de un momento a otro surgía un rayo de lucidez y así de rayito en rayito esta tesis se terminó.

Por eso un especial agradecimiento a dios y sus mensajeros; por darme luz para avanzar, también a mi mami por su esmerado apoyo ante toda esta situación, a mis amigos porque en todo momento nos estuvimos ayudando y por supuesto a la Dra. María Ana Pérez Cruz por su enorme paciencia, apoyo y guía en este tiempo.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Resumen	1
1.2. Planteamiento del Problema	2
1.3. Justificación	2
1.4. Hipótesis	2
1.5. Objetivos	2
1.5.1. Objetivo General	2
1.5.2. Objetivos Particulares	2
2. Antecedentes	3
2.1. Recursos Hídricos de Puebla	3
2.2. Contaminación del Agua	4
2.3. Contaminación por Colorantes Textiles	5
2.4. Colorantes AR151 y AB113	6
2.5. Contaminación por Compuestos Fenólicos	10
2.6. DNP (2-4,dinitrofenol) y TCP (2,4,6-triclorofenol)	11
2.7. Biopolímeros	12
2.8. Taninos	12
2.9. Taninos Condensados e Hidrolizables	15
2.10. Biosorción con Taninos	16
3. Marco Teorico	21
3.1. Agnes Pockels	21
3.2. Fenómeno de Adsorción	23
3.3. Tipos de Adsorción	25
3.4. Isotermas de Adsorción	27
3.4.1. Modelo de Gibbs	28
3.4.2. Modelo de Henry	30
3.4.3. Modelo de Langmuir	30
3.4.4. Modelo de Freundlich	31
3.4.5. Modelo de Sips	32
3.5. Modelos Cinéticos de Adsorción	32
3.5.1. Modelo de Pseudo-Primer Orden(Lagergren)	33
3.5.2. Modelo de Pseudo-Segundo Orden(Ho)	33
4. Desarrollo Experimental	34
4.1. Obtención de Cortezas	34
4.2. Extracción de Taninos	34
4.3. Policondensación de Taninos	35
4.4. Caracterización Espectroscópica	35
4.5. Determinación de Punto de Carga Cero	35
4.6. Cinéticas de Adsorción	35
4.7. Isotermas de Adsorción	36

5. Resultados y Conclusiones	37
5.1. Obtención de Cortezas y Extracción de Taninos	37
5.2. Policondensación de Taninos	40
5.3. Caracterización Espectroscópica	41
5.4. Difracción de Rayos X	43
5.5. Determinación de Punto de Carga Cero	44
5.6. Isotermas de Adsorción	45
5.6.1. Isotermas de AB113	45
5.6.2. Isotermas de AR151	47
5.6.3. Isotermas de 2,4-dinitrofenol	49
5.6.4. Isotermas de 2,4,6-triclorofenol	51
5.7. Cinéticas de Adsorción	52
5.7.1. Cinéticas de AB113	52
5.7.2. Cinéticas de AR151	54
5.7.3. Cinéticas de 2,4-dinitrofenol	56
5.7.4. Cinéticas de 2,4,6-triclorofenol	59
5.8. Conclusiones	63
5.9. Glosario	65
Referencias	66

Capítulo 1

Introducción

1.1. Resumen

La contaminación por compuestos orgánicos en aguas se ha convertido en uno de los problemas de interés de esta época (Sainz, Ariane, 2008). Se sabe que entre los daños que pueden llegar a ocasionar está la destrucción al ecosistema, daños a la salud por su alta toxicidad y efectos cancerígenos; esto ocasiona que la calidad del agua se vea afectado día tras día con la adición de estas sustancias a nuestros cuerpos hídricos. Las fuentes principales de descarga de estos compuestos son la industria, las ciudades y las zonas agrícolas; debido a esto se hace notar la importancia de resarcir el daño y por ello la búsqueda de opciones que permitan frenar o eliminar el deterioro de nuestras aguas antes de que se ocasionen daños irreversibles al ambiente (Sánchez-Martín, Beltrán-Heredia, Delgado-Regaña, Rodríguez-González, y Rubio-Alonso, 2013a).

Entre los contaminantes tratados en este trabajo se encuentra el DNP (2,4-dinitrofenol) y el TCP (2,4,6-triclorofenol); dichos compuestos fenólicos son utilizados ampliamente en la industria de textil como coadyuvantes en la síntesis de colorantes y procesos de teñido. Este tipo de compuestos liberados al medio ambiente pueden causar lesiones en la piel y alteraciones en el metabolismo de los individuos tras cierto periodo de exposición (Rahmani, Lakzian, Karimi, y Halajnia, 2020) (Gao y cols., 2008).

Otro grupo de compuestos utilizados es el de los colorantes tipo Azo; este tipo de compuestos son comúnmente utilizados por su estabilidad química, lo equivalente a resistir diferentes condiciones y mantener el color de un objeto por más tiempo. Al ser desechados en cuerpos hídricos evitan la actividad de compuestos fotosintéticos rompiendo con la cadena trófica y las personas expuestas a dichos compuestos pueden presentar desde mareo, náuseas y vómito hasta diferentes tipos de cáncer (Sarkar, Banerjee, Halder, Biswas, y Bandyopadhyay, 2017). A través del tiempo se han desarrollado diferentes métodos para la eliminación de estos compuestos, considerando sus propiedades físicas, químicas, eléctricas, térmicas y recientemente biológicas; entre los métodos podemos encontrar la oxidación, la osmosis inversa, el intercambio iónico, la diálisis, la adsorción, entre otros (Seow y cols., 2016). En la práctica implementar cada uno de estos métodos supondrá ciertas ventajas y desventajas respecto a otros, una de las desventajas que son comunes a la mayoría de los procesos es el alto costo de operación y el mantenimiento constante de los sistemas de tratamiento, uno de los métodos que no supone esta limitante es el proceso de adsorción por lo cuál se convierte en una alternativa prometedora (De Gisi, Lofrano, Grassi, y Notarnicola, 2016a).

Hablando del proceso de adsorción, una de las áreas en tendencia es la búsqueda de materiales adsorbentes de bajo costo y de fácil acceso; recientemente diferentes grupos de investigación desarrollan materiales adsorbentes derivados de compuestos biológicos que sean capaces de llevar a cabo este proceso, por ello, nuestra propuesta se centró en la elaboración de tanieles utilizando como materia prima la corteza de árboles maderables para la determinación de las condiciones óptimas de adsorción de colorantes tipo Azo y compuestos fenólicos; cabe destacar que la búsqueda de condiciones óptimas de adsorción en este trabajo tiene como finalidad ser complemento de otros procesos de tratamiento de aguas residuales (Saiyad, Shah, Joshipura, Dwivedi, y Pillai, 2024).

1.2. Planteamiento del Problema

La ciudad de Puebla durante su historia se ha destacado por su actividad textil, actualmente cuenta con diferentes circuitos industriales donde prevalece esta actividad junto con muchas otras de reciente incorporación. Las descargas provenientes de la ciudad y de los circuitos industriales cercanos muchas veces no cuentan con los tratamientos previos para su descarga a los efluentes, esto provoca que se viertan diversas sustancias tóxicas en la presa Manuel Ávila Camacho que se une al lago de Valsequillo. Muchas de las comunidades vecinas realizan sus actividades agrícolas utilizando esta agua y dichos contaminantes se acumulan en las especies cultivadas y producidas; tras su comercialización y esparcimiento a diferentes sectores de la población estos contaminantes acumulados en los alimentos pueden ser responsables de patologías y daños a la salud de los consumidores (GreenPeace, 2013).

1.3. Justificación

Las biosorbentes (tanigeles) elaborados a partir de cortezas de árboles maderables son un recurso de fácil producción y de bajo costo para la remoción de contaminantes en agua, su implementación en complemento con otros métodos pueden ser una opción viable para el saneamiento de aguas residuales antes de ser dispuestas al medio ambiente.

1.4. Hipótesis

Los compuestos polifenólicos (taninos condensables) extraídos de las cortezas de árboles maderables pueden ser utilizados para elaborar resinas poliméricas con propiedades adsorbentes para remover diferentes compuestos en solución, esto se atribuye a la gran cantidad de grupos funcionales hidroxilados presentes en su estructura, los cuales por medio de fuerzas electrostáticas pueden atraer hacia sí, moléculas disueltas y con ello removerlas de la solución.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo General

El Objetivo general de este trabajo elaborar tanigeles de taninos condensados para adsorber compuestos contaminantes en solución.

1.5.2. Objetivos Particulares

- Obtener polifenoles (taninos) de tres diferentes cortezas de árboles.
- Policondensar la fase acuosa del extracto para obtener los geles de taninos.
- Determinar las condiciones óptimas para la adsorción de colorantes tipo Azo.
- Determinar las condiciones óptimas para la adsorción de DNP y TCP.
- Caracterizar fisicoquímicamente las resinas elaboradas.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Recursos Hídricos de Puebla

El agua corresponde a tres cuartas partes de la superficie de nuestro planeta y se encuentra repartida entre agua salada contenida en mares y océanos, junto con el agua dulce distribuida en los polos como una fracción congelada, agua subterránea y superficial. Es una sustancia altamente abundante y al mismo tiempo escasa y preciada por el limitado porcentaje de ella que puede ser utilizada por la humanidad para el desarrollo de sus actividades; entre ellas se encuentran las actividades agrícolas, la urbanización, minería e industria (Wade, O'Brien, Wepener, and Jewitt, 2020).

Particularmente en el estado de Puebla al no ser un estado costero se obtiene el agua de fuentes superficiales (75.16 %) y subterráneas (24.84 %). Estas se encuentran divididas en cuatro regiones hidrológicas: Pánuco al noreste; Tuxpan-Nautla al norte; Papaloapan al este y el sureste y Balsas al centro del territorio poblano (figura 2.1) (Herrera, Morales, y Mendoza, 2003).

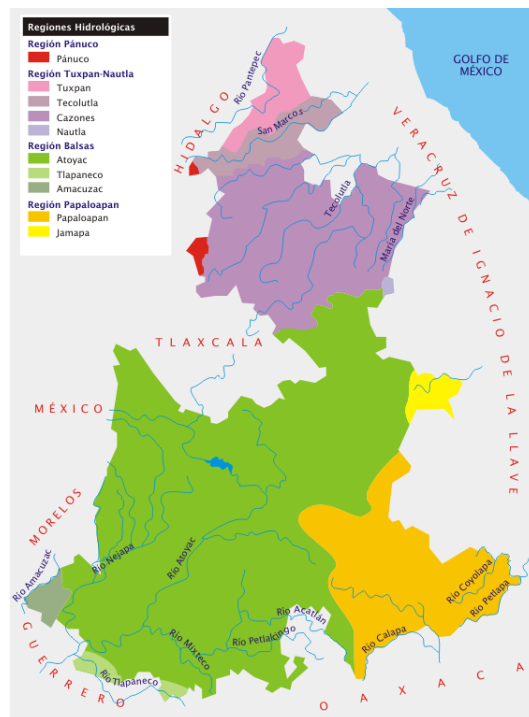


Figura 2.1: Regiones Hidrológicas del Estado de Puebla, Tomado de: <https://es.m.wikipedia.org/wiki/Archivo:Puebla-hidro.png>

Dentro de estas cuatro regiones el volumen de agua que se gana o se pierde revela un excedente de 5,000 hm³, sin embargo, estos volúmenes de agua no se encuentran equitativamente distribuidos; un ejemplo es la sierra norte donde se encuentra el agua superficial en abundancia mientras que en la porción sur y la mixteca es escasa. El uso de estos recursos implica problemas de contaminación ya que al ser utilizados y regresados al ambiente traen consigo sustancias tóxicas derivadas de las actividades humanas (PADHPOT, 2020).

Dentro del estado dos acuíferos en particular se encuentran sobre explotados: el del valle de Tecamachalco, de la cuenca Río Atoyac y el de Tepalcingo-Axochiapan, de la cuenca Amacuzac. Junto a estos acuíferos se encuentran altamente contaminados los ríos Atoyac y Alseseca como producto de las descargas de las actividades urbanas e industriales de la ciudad y sus alrededores, superando por ocho veces el límite de contaminantes permitidos en dichos ríos (GreenPeace, 2013).

Las descargas del río Atoyac son vertidas en la presa Manuel Ávila Camacho, esta presa es de relevante importancia por ser uno de los humedales en México inscritos en el convenio de Ramsar para la protección de humedales de importancia internacional (SEMARNAT, 2017), corre el riesgo de sufrir deterioro por eutrofización además sus aguas son utilizadas por las comunidades próximas para la agricultura siendo un potencial riesgo a la salud de los consumidores por los productos obtenidos (Lecca and Lizama, 2014).

2.2. Contaminación del Agua

El agua en raras ocasiones se suele encontrar en estado puro, cuando se obtiene de aguas subterráneas presenta cierto grado de dureza debido a la cantidad de sales disueltas, si proviene de un cuerpo de agua superficial además de presentar sales puede contener sustancias orgánicas disueltas, gases y microorganismos; a esto se le llama impurificación natural del agua pues son sustancias contenidas como resultado del ciclo del agua, se debe mencionar que dichas sustancias se encuentran en equilibrio dinámico con la atmosfera y el sustrato sobre el que se asienta el volumen de agua. Existe además de la impurificación natural del agua una impurificación artificial, esta es producida por la actividad humana (Ramos, n.d.; Rivera and Díaz, 2015).

Es importante mencionar que hablamos de "contaminación" cuando una sustancia se encuentra contenida en el agua en concentraciones anormales y que es consecuencia de las actividades humanas, por ello es importante entender la composición de este tipo de aguas y las fuentes que la originan.

De manera general el agua residual consta de 99% de agua y 1% de sólidos disueltos, suspendidos o coloidales (UNESCO, 2017). En ese 1% podemos encontrar sólidos inorgánicos como sólidos suspendidos responsables de la formación de fangos y condiciones anaerobias; junto a ellos están los sólidos inorgánicos disueltos como sulfatos, sodio y calcio. También se cuenta con la presencia de metales pesados como plomo, níquel, cadmio. Existen nutrimentos tales como nitrógeno y fósforo, causantes de promover el surgimiento de vida acuática no deseada o la contaminación de aguas subterráneas si es vertida directamente al suelo, también se encuentran la materia orgánica biodegradable que se compone de grasas animales, proteínas, aminoácidos, carbohidratos. En contraparte se encuentra la materia orgánica refractaria que se destaca por su resistencia a los tratamientos de degradación convencionales, entre ellos podemos encontrar los pesticidas y colorantes que suelen estar íntimamente relacionados con los contaminantes prioritarios, estos suelen ser compuestos inorgánicos u orgánicos con ciertos parámetros de carcinogenicidad, mutagenicidad, teratogenicidad o toxicidad (Delgado, Camacho, and Andrade, 2010; Hoffmann, Platzer, and Winker, 2011; Rivera and Díaz, 2015).

Las fuentes más comunes de contaminación del agua se pueden observar en el cuadro 2.1.

Los efectos de verter agua contaminada se clasifican en tres categorías: i) efectos nocivos para la salud humana, ii) efectos ambientales negativos y iii) repercusiones desfavorables para las actividades económicas, aunque, por lo general la descarga de agua residual comprende los tres tipos de efectos.

Cuando se habla de saneamiento del agua residual lamentablemente no se alcanza a cubrir el tratamiento de toda el agua vertida, los países desarrollados tienen una tasa de saneamiento del 70% y el porcentaje disminuye de manera significativa en países en vías de desarrollo con un 38% y hasta un 28% en países subdesarrollados. Cuando se realiza el estimado total de aguas vertidas sin tratar en el planeta este alcanza un porcentaje del 80% (UNESCO, 2017).

En México, aunque el tratamiento de aguas residuales se ha convertido en prioridad dentro de las agendas políticas las estadísticas oficiales de tratamiento suelen ser engañosas debido a que el plan gubernamental solo contempla el agua recolectada en los sistemas formales de alcantarillado no considerando los volúmenes de agua provenientes de las descargas industriales. Según datos oficiales el tratamiento de aguas residuales

Cuadro 2.1: Fuentes más comunes de contaminación del agua

Fuente	Definición
Agua Residual Domestica	Aguas originadas en las viviendas o instalaciones comerciales públicas o privadas. Están compuestas por aguas fecales, aguas de lavado y limpieza.
Agua Residual Pecuaria	Aguas procedentes de la actividad ganadera, si la actividad se lleva a cabo de forma intensa se suele verter directo a los cauces; estos vertidos son localizados, constantes y localizados. Si la actividad permite que el ganado deambule libremente la contaminación a los cauces es de tipo difuso y su control es difícil. Es similar a las aguas residuales domésticas dado a que proceden de animales de sangre caliente y por ello es importante el control bacteriológico.
Agua Residual de Origen Agrícola	Es agua cuyo origen se debe al arrastre de los productos utilizados para el cultivo por las aguas de lluvia y las aguas de riego. Esta agua suele incorporarse a las fases del ciclo hidrológico llevando consigo los contaminantes. Los acuíferos, ríos y embalses son los principales afectados de la lixiviación de dichas sustancias.
Agua Residual Industrial	Este tipo de aguas se caracteriza por su alta variabilidad, hay tantos tipos de aguas residuales como tipos de industria, suelen dividirse como aguas de proceso, de limpieza, asimilables a domésticas y de refrigeración o calefacción. Dado a su variabilidad su control y eliminación suele ser muy difícil, estas suelen ser desechadas de forma continua o periódicamente al alcantarillado municipal o directamente sobre los cauces con grandes riesgos al ambiente.
Agua de Escorrentía Urbana	Son aquellas provenientes de las precipitaciones de agua de lluvia o nieve sobre una cuenca urbana. Son aportaciones de carácter intermitente y la superficie que recibe este tipo de agua se puede dividir en dos tipos: impermeables como lo son edificios, pavimentos, calzadas, azoteas, aceras, etc. y las permeables como jardines y solares sin edificar.

tratadas en el país alcanza un porcentaje de 36.1 %, tomando este porcentaje como un 100 % podemos decir que solo el 19.3 % equivale a agua residual tratada proveniente de las descargas industriales. Concretamente en el estado de Puebla el nivel de tratamiento de aguas residuales se encuentra alrededor de un 49 % de sus aguas tratadas, sin embargo, aún con este porcentaje se presentan serios problemas como la formación de lodos que son transportados a los vertederos municipales, el deterioro de barrancas donde ya ha desaparecido la vida acuática y se ve amenazada la flora nativa por la sustitución de flora silvestre más resistente a dichas condiciones; todo esto contribuye al deterioro de las áreas naturales periurbanas del valle de Puebla (Allsopp and Costner, 2001; Peña, Ducci, and Zamora, 2013; Tlapa Almonte et al., 2019).

Existen un total de 66 plantas tratadoras de agua en operación en el estado, el inconveniente se presenta en que no todas esas plantas tienen la capacidad de llevar a cabo un proceso terciario del agua, es decir, aunque estas plantas puedan retirar residuos domésticos y biológicos no pueden retirar muchas sustancias químicas generadas por la industria (Castillo, Rojas, y Villalpando, 2024).

2.3. Contaminación por Colorantes Textiles

La industria en sus quehaceres, requiere del uso de diferentes sustancias para el desarrollo de sus productos, muchas de estas sustancias son desechadas en los efluentes sin un tratamiento previo, esto porque los tratamientos requeridos para su eliminación pueden ser demasiado costosos o no estar completamente definidos para una sustancia en particular (Katheresan, Kansedo, and Lau, 2018).

Son la industria textil junto con la de pinturas, el teñido de piel o papel, más la elaboración de colorantes en sí misma quienes requieren de una cantidad enorme de colorantes y pigmentos durante su proceso (De Gisi, Lofrano, Grassi, and Notarnicola, 2016); estos colorantes y pigmentos son utilizados para conferir color a las diferentes materias primas, sin embargo, requieren de grandes volúmenes de agua para poder funcionar y no todo el porcentaje de colorante utilizado es aprovechado, ésto a causa de la baja capacidad de absorción de algunos materiales y el resto desechado; un punto de interés en el proceso de tinción es que el colorante por sí mismo no se fija sobre su sustrato y para ello requiere ir acompañado de diferentes sustancias conocidas como mordientes las cuales facilitan este proceso de fijación y suelen ser incluso más dañinas que los colorantes mismos (Shindhal et al., 2021).

Los colorantes una vez vertidos en el ambiente representan un problema dado a su capacidad de colorear sustancias, en este caso los cuerpos de agua que entran en contacto con ellos (Aguilar and Azuara, 2017; Robinson, Mc Mullan, and Marchant, 2001); esto implica una serie de deterioros y alteraciones en el ecosistema comenzando por la destrucción de la cadena trófica del ecosistema acuático; los colorantes impiden la actividad de los microorganismos fotosintéticos quienes constituyen la base de productores primarios que garantizan los flujos de energía a niveles tróficos superiores, de igual manera, los colorantes pueden ser tóxicos para algunos organismos (Sharma et al., 2007). La toxicidad puede estar relacionada a diferentes factores como lo son la concentración del colorante en el efluente, el tiempo de exposición del organismo a dicha sustancia (Kumar, Borah, and Devi, 2020) y recientemente se demostró que también está involucrada la naturaleza misma del colorante, dado que, a mayor longitud de onda en que absorbe un colorante es mayor la toxicidad que genera y menor la concentración en la que debe estar presente en el efluente (Gallo, Barrios-Ziolo, Gaviria-Restrepo, y Agudelo, 2017).

Cuando los volúmenes de agua son demasiado grandes los colorantes pueden no llegar a conferirle color, sin embargo; representan un riesgo oculto para la población, pues en esta agua se pueden llevar a cabo actividades recreativas o se puede usar para consumo humano, sobre todo de poblaciones vulnerables. Entre los daños a la salud que pueden causar los colorantes se encuentran desde lo más mínimos como irritación en los ojos hasta daños que culminen en ceguera permanente (Robinson et al., 2001), su ingesta suele ocasionar sudoración, confusión, metahemoglobinemia, lesiones en la boca, náuseas y vomito (Rafatullah, Sulaiman, Hashim, and Ahmad, 2010). Cuando la ingesta es crónica pueden presentarse efectos carcinogénicos (Rodríguez-Couto, Osma, and Toca-Herrera, 2009).

2.4. Colorantes AR151 y AB113

Hemos descrito ya los efectos nocivos que pueden tener los colorantes al ser depositados en el ambiente, ahora, hablaremos un poco más acerca de la naturaleza de los colorantes enfocándonos en particular en los colorantes AR151 (Rojo Ácido 151) y AB113 (Azul Ácido 113).

Algo que se había mencionado en el apartado anterior es que los colorantes tienen la capacidad de otorgarle color a un sustrato, ya sea textil, papel, piel, madera o diferentes tipos de fibras (Gabriel and Hong, 2008), así mismo, fármacos y diferentes tipos de alimentos procesados (Yamjala, Nainar, and Ramiseti, 2016); para poder dar color deben de contar con los siguientes requisitos: deben ser solubles en agua, así como tener la habilidad de ser adsorbidos o enlazados químicamente al sustrato al cual le otorgarán color y deben de tener la capacidad de mantenerse a través del tiempo en dicho sustrato, es decir, resistir lavados, limpiezas en seco y radiación solar (Yagnesh, 2015).

Los colorantes pueden ser de origen natural o sintético; los colorantes naturales son obtenidos de plantas, animales y minerales mientras que los sintéticos son obtenidos a partir del petróleo (Han, Kambala, Srinivasan, Rajarathnam, and Naidu, 2009). En la actualidad los colorantes sintéticos superan en número a los colorantes naturales debido a su menor costo de fabricación y la mayor cantidad de tonos disponibles (Marcano, 2018). Los colorantes pueden ser clasificados de diferentes formas, ya sean por su origen, estructura o aplicación, esta última forma es la que utiliza el Índice Internacional del Color (Colour Index) para poder agruparlos. La clasificación por su método de aplicación se denomina *clasificación tintórea* y se refiere a la manera de transferir y fijar los colorantes de acuerdo con la estructura química del colorante y el sustrato (Marcano, 2018), en la figura 2.2 se muestra de manera general la composición de esta clasificación.

Un colorante puede estar contenido en una categoría u otra si es que se ioniza o no, si forma sales, si requiere de dispersante, acarreador, soporte, etc. Es importante por ello conocer la estructura de dichas sustancias e identificar el grupo cromóforo y auxocromo.

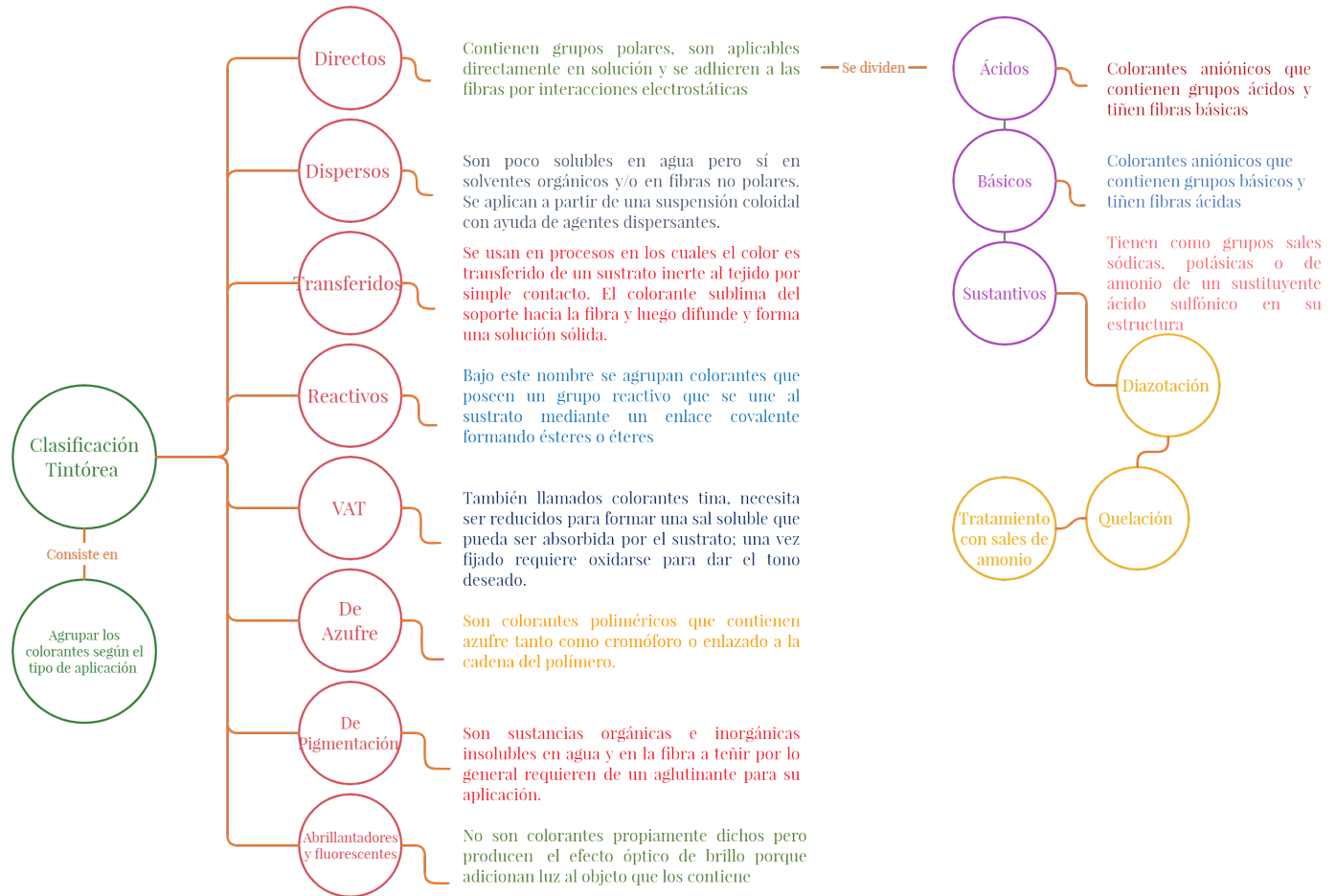


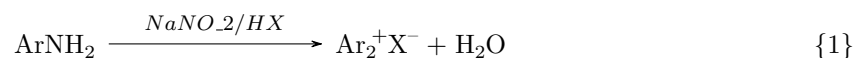
Figura 2.2: Clasificación Tintorea de los Colorantes

Los grupos cromóforos pueden dar un color debido a las transiciones electrónicas de sus átomos y los enlaces que constituyen la molécula, usualmente estos enlaces consisten en dobles enlaces conjugados: $A = C - (C = C)_n - B$, que conforman la cadena cromofórica, A y B pueden ser átomos diferentes del carbono como nitrógeno, oxígeno, halógenos o metales, en la tabla 2.2 se muestran algunos de los cromóforos más comunes.

Entre los diferentes grupos cromóforos existentes los pertenecientes al grupo Azo tienen especial interés ya que corresponden al 70 % de los colorantes sintéticos utilizados en la industria (Lipskikh, Korotkova, Khristunova, Barek, and Kratochvil, 2018).

La síntesis más común de este tipo de colorantes parte de aminas aromáticas, las cuales son transformadas en grupos azo por un proceso llamado de acoplamiento (Coupling) (Gurses, A.; Acıkyıldız, M.; Guneş, K.; Gurses, 2016; Marcano, 2018). La reacción es muy similar a otras sustituciones electrofílicas aromáticas, requiere de una especie positiva (un átomo de nitrógeno de la sal de diazonio) y un sustrato o acoplante, receptor de la especie positiva que debe estar activado por un grupo dador de electrones (que incrementa su densidad electrónica) y además de poseer hidrógenos fácilmente sustituibles. La reacción consta de dos pasos fundamentales:

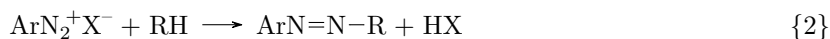
1. Formación de Sal de Diazonio



Cuadro 2.2: Grupos Cromóforos más comunes

Cromóforo	Estructura	Cromóforo	Estructura
Nitroso		Acridina	
Nitro		Quinolina	
Monoazo		Metino	
Biazo	$\left[\begin{array}{c} R \\ \\ N=N \\ \\ R' \end{array} \right]_2$	Tiazol	
Triazo	$\left[\begin{array}{c} R \\ \\ N=N \\ \\ R' \end{array} \right]_3$	Indamina	
Poliazo	$\left[\begin{array}{c} R \\ \\ N=N \\ \\ R' \end{array} \right]_n$	Azina	
Azoico		Oxazina	
Estibeno		Tiazina	
Carotenoide		Derivado de Azufre	
Difeniletano		Aminocetona	
Triarilmetano		Hidroxicetona	
Xanteno		Antraquinona	
Indigoide		—	—

2. Acoplamiento de Sal de Diazonio



Donde AR= Núcleo Aromático de la Amina y R=Sustrato Acoplante

Existen otros métodos para la síntesis de estos compuestos como la reducción de derivados nitroaromáticos en medio alcalino, reducción de compuestos nitrosos con AlLiH_4 , oxidación de aminas primarias con permanganato de potasio o tetraacetato de plomo, condensación de hidracinas y quinonas, etc. (Leriche, Budin, Brino, and Wagner, 2010; Zhao et al., 2011).

La estructura química de los compuestos azo generalmente están representados como una columna vertebral entre los grupos cromóforos, auxocromos y solubilizantes (figura 2.3) (Benkhaya, M'rabet, and El Harfi, 2020).

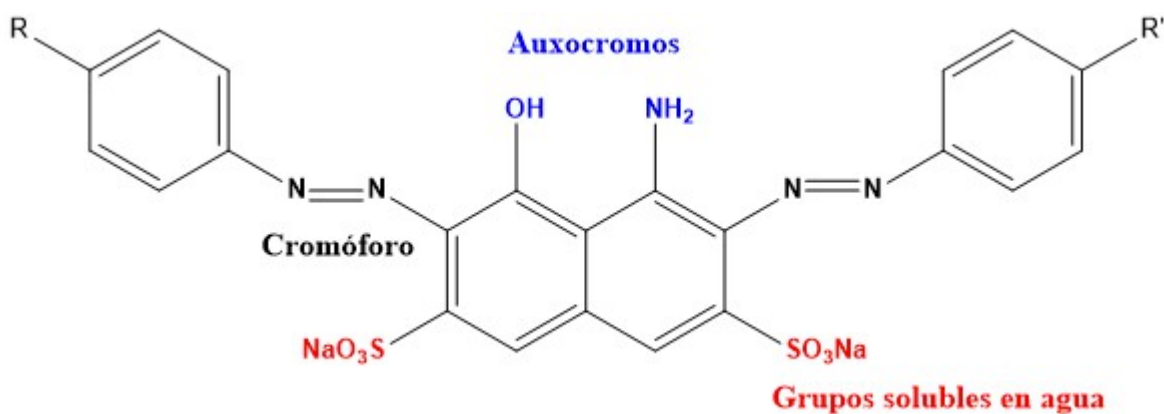


Figura 2.3: Estructura Básica de un Colorante Azo

El color de un colorante Azo está determinado por los enlaces asociados a los cromóforos y auxocromos. Este tipo de compuestos como se muestra en el cuadro 2.2 puede ir desde un solo enlace azo en adelante hasta formar compuestos poli-azo con más de tres enlaces de este tipo (Marcano, 2018).

La producción de los diferentes tonos de colorantes azo dependen de las demandas comerciales, siendo un factor importante la moda del momento, esto es aplicable principalmente para tonos verdes y violetas, los tonos amarillos, rojos y azules tienen una producción mayor porque son utilizados por la industria alimentaria y farmacéutica.

Uno de los tonos rojos más utilizados en la industria especialmente en la tinción de cuero, seda, madera y nylon es el Rojo Erionilo B, mejor conocido como Rojo Ácido 151 (Shokrollahi, Abbaspour, Azami Ardekani, Malekhosseini, and Alizadeh, 2012), este colorante pertenece a los bis-azo, su estructura está compuesta de una sal de diazonio acoplada a un derivado de naftol (figura 2.4).

Su fórmula molecular es $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{NaO}_4\text{S}$, su nombre IUPAC es 4-[[4-[(2-hydroxinaftalen-1-il)diazenil]fenil]diazenil]benzeno de Sodio y su masa molecular es de 454.4 g mol^{-1} . La longitud de onda de absorción de este colorante se encuentra a 567 nm .

Entre los tonos azules un colorante que es de especial interés es el Azul Marino Ácido 5 (Acid Navy Blue 5), el cuál es usado en la industria para el teñido de lana, algodón, seda y poliamidas, ya sea a pH neutro en medio ácido (Shu, Chang, Chen, and Chen, 2010) y se ha demostrado que es altamente cancerígeno (Gupta, Gupta, Rastogi, Agarwal, and Nayak, 2011). Este colorante también es conocido como el Azul Ácido 113 pertenece también a la familia de los bis-azo y su estructura está conformada por una sal de diazonio unida a una naftalamida sulfonada (figura 2.5).

Su fórmula molecular es $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}_2\text{Na}_2$ y su nombre IUPAC es 8-anilino-5-[[4-(3-sulfonatofenil)azo-1-naftil]azo]naftaleno-1-sulfonato de sodio, su masa molar es de $681.65 \text{ g mol}^{-1}$. Se ha encontrado que la longitud de onda donde presenta su máxima absorción es de 580 nm .

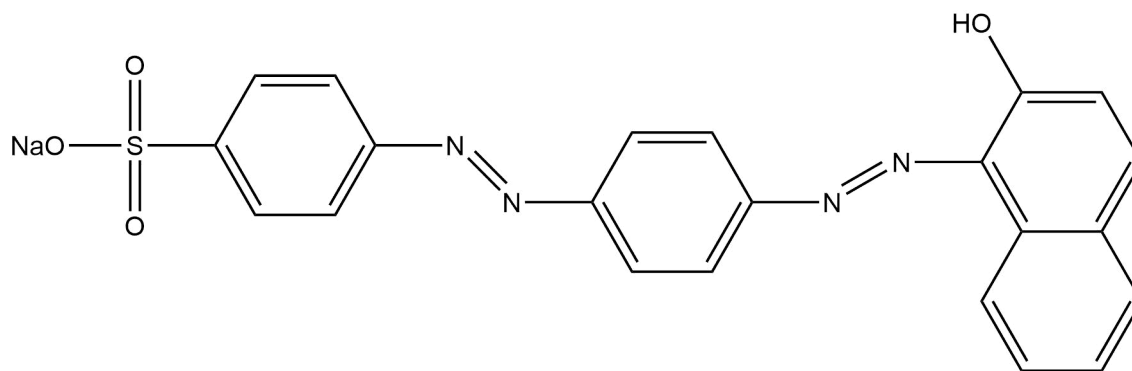


Figura 2.4: Estructura del Rojo Ácido 151

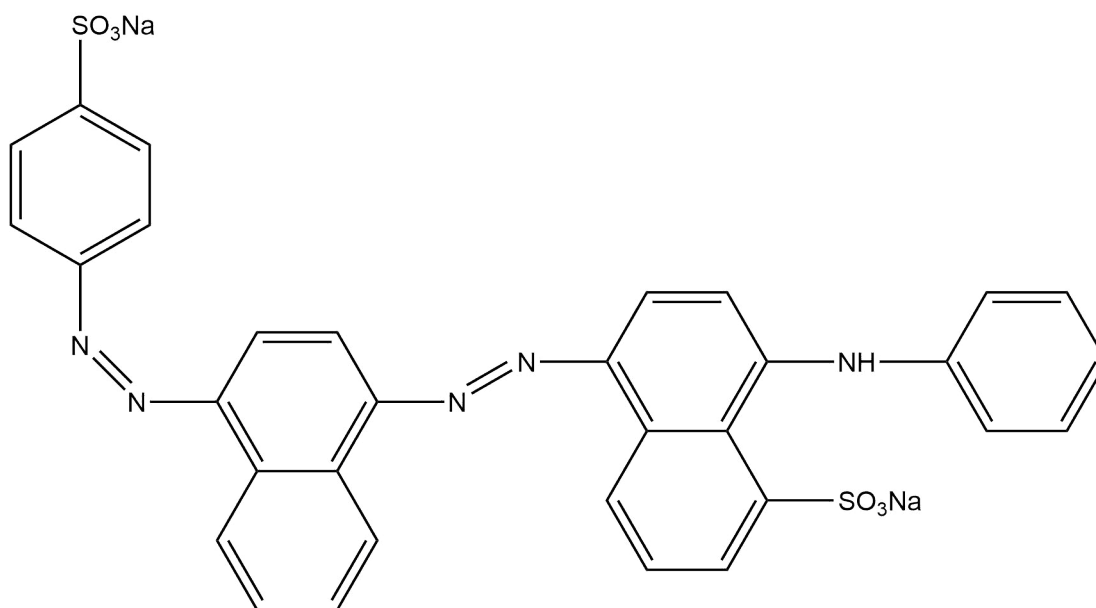


Figura 2.5: Estructura del Azul Ácido 113

2.5. Contaminación por Compuestos Fenólicos

Los compuestos fenólicos son un grupo de moléculas comúnmente utilizadas por los químicos en su día a día; los miembros de esta familia tienen propiedades desinfectantes, plaguicidas, antisépticas, oxidantes, colorantes; que por su uso aumentan el riesgo de dispersión en el medio ambiente (Bharagava and Chowdhary, 2018).

Como característica principal de este grupo de moléculas, se tiene su estabilidad química; por lo que su degradación natural en el ambiente es muy lenta y no suele haber reacciones de descomposición de manera natural; esto conlleva a la progresiva acumulación de estas sustancias en los cuerpos hídricos y sedimentos de ríos y lagos. Entre los compuestos fenólicos más comunes encontrados están el 2-clorofeno, 4-clorofeno, 2,4-clorofeno, 2,4,6-triclorofeno, tetraclorofeno, pentaclorofeno, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, 2,3-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol, etc. (Alonso, Puig, Silgoner, Grasserbauer, and Barceló, 1998).

Una vez dispersos en el ambiente los compuestos fenólicos se absorben a través de las membranas en diferentes organismos; en concentraciones mayores a $1\mu\text{gL}^{-1}$ pueden llegar a inactivar proteínas celulares importantes. La inhibición de proteínas consta de dos pasos; el primero consiste en la absorción de los fenoles a través de la membrana plasmática por interacción de puentes de hidrógeno y luego se difunden en la célula donde se quedan en suspensión y reaccionan con las proteínas del citosol y las precipitan. Algunos otros fenoles tienen mayor

afinidad por lípidos por lo que únicamente causan disrupciones en la membrana celular. Los organismos más afectados suelen ser anélidos, moluscos, crustáceos, equinodermos y peces (Buikema, McGinniss, and Cairns, 1979).

En lo concerniente a seres humanos los compuestos fenólicos se absorben muy bien a través de la piel y las mucosas; la exposición aguda causa irritación de piel y mucosas, náuseas, vomito, dolor de cabeza y a medida que se convierte en exposición crónica puede producirse un cuadro de fallo hepático y renal, así como edema pulmonar y cerebral; la dosis mínima que puede provocar la muerte es de 140 mgkg^{-1} de peso (Guerra, 2001).

2.6. DNP (2-4,dinitrofenol) y TCP (2,4,6-triclorofenol)

Los compuestos fenólicos se caracterizan por ser anillos aromáticos con uno o varios grupos hidroxilados enlazados; esta definición incluye los fenoles di y trihídricos, los ácidos hidroxibenzoicos, clorofenoles, nitrofenoles, aminofenoles, fenoxifenoles, alquilfenoles y derivados de naftoles; estos se suelen nombrar a partir del miembro más sencillo de la familia que es el fenol y las propiedades de cada uno de estos compuestos varían según sean los grupos enlazados al anillo bencénico. Entre los compuestos fenólicos existentes el 4% son de origen natural y el 96% son de origen sintético (Guerra, 2001).

Los compuestos fenólicos por lo general son líquidos o sólidos con bajo punto de fusión debido a su facilidad para formar puentes de hidrogeno; suelen ser incoloros a excepción de aquellos con contengan un grupo cromóforo como el nitro ($-NO_2$); otra forma de que puedan tener color es que se encuentren oxidados, ya sea por exposición a la luz, al aire o la presencia de impurezas metálicas.

La mayoría de los fenoles son solubles en agua, sin embargo, esta propiedad va disminuyendo a medida que aumenta el grado de sustitución del anillo hasta hacerlos pocos solubles; la solubilidad también disminuye al aumentar la fuerza iónica del medio.

Uno de los grupos de fenoles más comunes fabricados por la humanidad son los clorofenoles, estos son empleados en la síntesis de plaguicidas (fungicidas y herbicidas), en la industria farmacéutica como precursor del ácido acetilsalicílico; así como en la industria de papel para conservar la madera o como producto secundario durante el blanqueamiento de la pulpa en la industria de papel (Shen et al., 2015).

El triclorofenol (TCP) es un sólido a temperatura ambiente de color marrón claro y olor típico de fenol; la molécula de TCP cuenta con tres átomos de cloro unidos a un anillo fenólico en los carbonos 2, 4 y 6 (figura 2.6); el enlace entre el carbono y el cloro suele ser estable y aunado a la distribución de los cloros en el anillo le dan a la molécula resultante cierta estabilidad química y con ello persistencia en el ambiente.

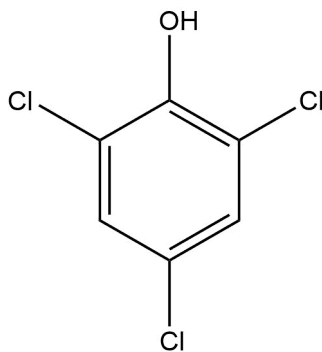


Figura 2.6: Estructura del 2,4,6-triclorofenol

Es un ácido débil por lo que puede atravesar fácilmente membranas como la piel y las mucosas del tracto gastrointestinal de los organismos expuestos; es un agente mutagénico y cancerígeno considerado como un contaminante prioritario (Krishnaiah, Anisuzzaman, Bono, and Sarbatly, 2013; Ramos-Ramírez et al., 2015). El dinitrofenol (DNP) es una sustancia solida a temperatura ambiente de color amarillo poco soluble en agua; la molécula de DNP contiene dos grupos nitro acoplados a un anillo fenólico en los carbonos 2 y 4 (Xiong, Zhang, Zhang, Lai, and Yao, 2019) (figura 2.7); es sintetizado a partir del 2,4-clorodinitrobenceno por una reacción de hidrólisis con NaOH en exceso.

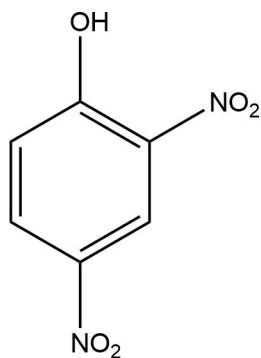


Figura 2.7: Estructura del 2,4-dinitrofenol

El DNP no se encuentra de forma natural en el medio ambiente, su diseminación es únicamente por la acción del humano ya que es de los compuestos fenólicos comerciales más importantes (ATSDR, 2021). Antiguamente se utilizaba como agente adelgazante debido a su capacidad de desacoplar la cadena transportadora de electrones de la fosforilación oxidativa; sin embargo, tras su uso un porcentaje de los consumidores moría debido a la intoxicación. Entre sus efectos más comunes se encuentran las cataratas, leucemias y diferentes tipos de cáncer (Grundlingh, Dargan, El-Zanfaly, and Wood, 2011).

2.7. Biopolímeros

Los investigadores en su búsqueda por remover colorantes del agua han desarrollado una serie de materiales cuya materia prima es obtenida de especies animales y vegetales (Sarkar et al., 2020). Este tipo de materiales destacan por la relativa facilidad para renovarse, su abundancia, biodegradabilidad y otra serie de propiedades importantes, por ello el creciente interés en su desarrollo.

La naturaleza de este tipo de compuestos comprende diferentes tipos de biomoléculas; entre las principales se encuentran proteínas, ácidos ribonucleicos o desoxirribonucleicos, polisacáridos como la celulosa, la quitina, el quitosano, alginato y almidón, aunque también existen demás compuestos de las plantas que sirven para estos propósitos y no están dentro de estos grupos (Picchio, Cammisotto, Pagano, Carnevale, and Chimenti, 2020).

Los monómeros de los biopolímeros suelen ser bastante ricos en grupos hidroxilo y sus monómeros a excepción de los aminoácidos se unen mediante enlaces tipo éter o éster, para formar polímeros con estructuras cristalinas o amorfas, depende de este tipo de ordenamiento las propiedades que tendrán estos biopolímeros y su utilización futura; entre las bondades de los biopolímeros la de mayor interés para este trabajo son sus altas capacidades de sorción ya que son afines a diferentes sustancias (colorantes, surfactantes, fármacos, etc.) y pueden retener altas cantidades de dicha sustancia sobre su superficie y dentro de su estructura; tienen también una alta afinidad por los metales y pueden funcionar como soporte para reacciones de catálisis o mezclarse con otros materiales para formar composites y mejorar sus propiedades (Gupta et al., 2011; Mahmoodi, Hayati, and Arami, 2012; Picchio et al., 2020; Wan Ngah, Teong, and Hanafiah, 2011).

2.8. Taninos

Si bien se sabe que los taninos han sido utilizados desde tiempos prehistóricos la naturaleza de estos extractos vegetales y sus bases científicas han sido descritas apenas en los últimos 100 años (Bernays, Driver, and Bilgener, 1989). La palabra tanino se encontraría definida por el Breve Diccionario de Oxford como "cualquier clase de sustancia de un vegetal astringente que pueda reaccionar con la piel animal para convertirla en cuero" y más tarde Bate-Smith la definiría como "compuestos fenólicos solubles en agua con masas moleculares entre 300 a 5000 dalton que además de presentar las reacciones típicas de los fenoles tienen la capacidad de precipitar alcaloides, gelatina y otras proteínas" (Hagerman, 2002).

La distribución de los taninos en las plantas fue descrita por Bate-Smith (1957,1962) cuando notó que la pre-

sencia de taninos coincidía con la coloración azul-negro característica de estos dentro de las células vegetales después de procesos histológicos en los que requería del uso de sales de Hierro. Después de estudiar diferentes grupos de plantas llegó a la conclusión de que los taninos se encuentran en casi todas las plantas y lo único que varía es la cantidad que existe entre una especie de una planta a otra, usualmente, las plantas leñosas con alto contenido en lignina son los que concentran la mayor cantidad de taninos, en las hojas suelen cambiar las concentraciones de taninos con la edad y en los pastos se encuentran principalmente en los granos (Bernays et al., 1989).

Se conoce que la concentración de taninos en la planta es un rasgo de gran plasticidad, es decir, varían según el genotipo de la planta, el estado de desarrollo del tejido, su edad y los factores ambientales como la radiación solar, temperatura, diferentes nutrientes como Nitrógeno, Potasio, Magnesio, Calcio entre otros (L., 2003; Nykänen and Koricheva, 2004).

Los taninos dentro de las plantas pertenecen al grupo de los compuestos fenólicos (Barker, 2019) y la síntesis de compuestos fenólicos corresponde a la vía del ácido siquímico.

Esta vía comienza con un ciclohexano (ácido siquímico) el cual adquiere carácter de aromaticidad produciendo el aminoácido fenilalanina como primer producto final (Figura 2.8). Este aminoácido es importante ya que de él se puede partir a la síntesis de proteínas o la de polifenoles.

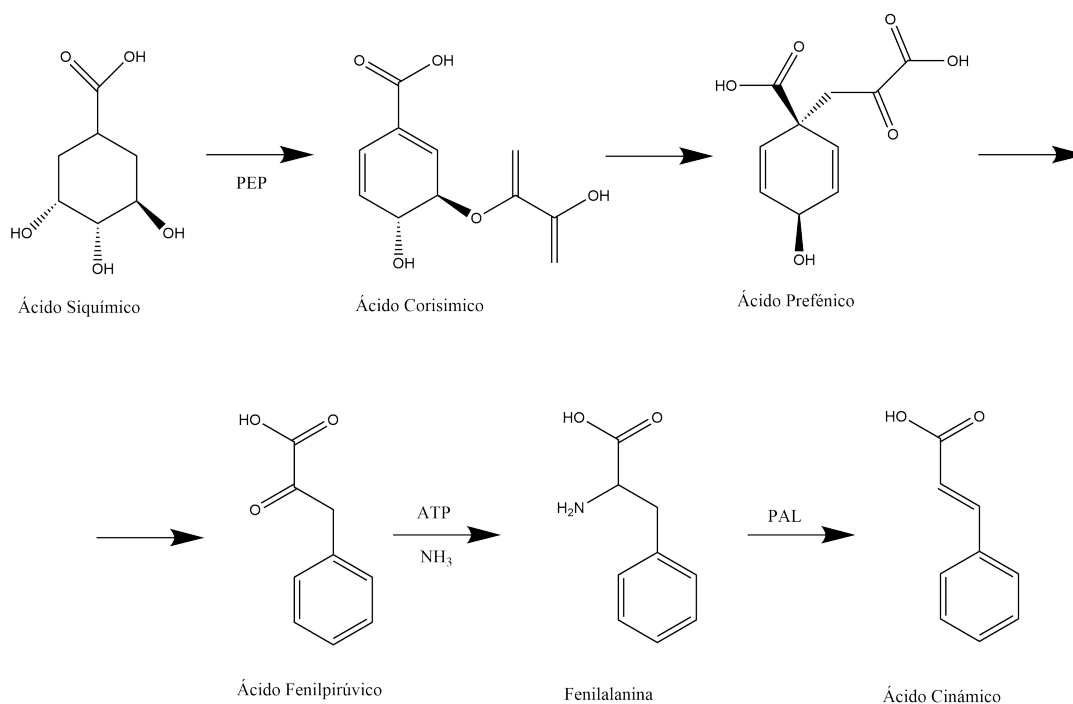


Figura 2.8: Vía del Ácido Siquímico

La enzima fenilalanina amonio-liasa (PAL) transforma a la fenilalanina para producir ácido cinámico y este es oxidado en la posición para, lo que origina el ácido-4-cumárico, a este se le agrega un oxígeno en diferentes posiciones para poder sintetizar un catecol o un pirogalol, figura 2.9.

De la unión del 4-cumarato con tres moléculas de malonil CoA se da origen a la 2',4',6',4-tetrahydrochalcona, reacción catalizada por la enzima chalcona sintasa. La chalcona formada es seguidamente isomerizada a un compuesto tricíclico, la flavona naringenina. La naringenina servirá como sustrato para diferentes estereoisomerasas y dar como resultado la Cianidina (figura 2.10) (Azcón-Bieto and Talón, 2003).

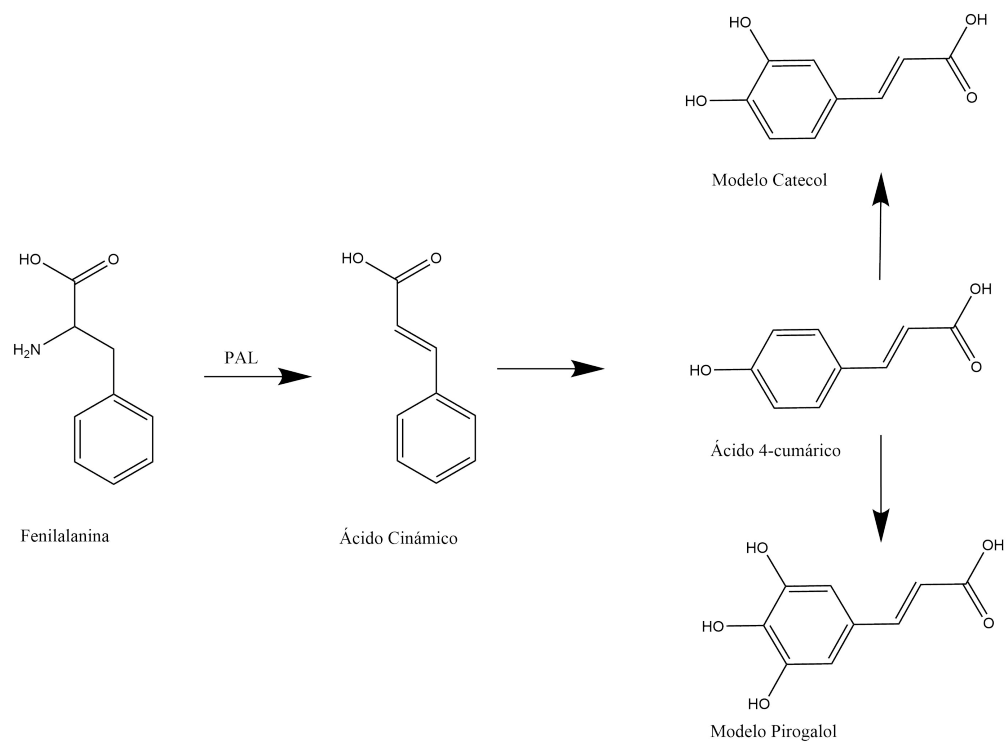


Figura 2.9: Modelo de Oxidación de los fenoles derivados del ácido siquímico

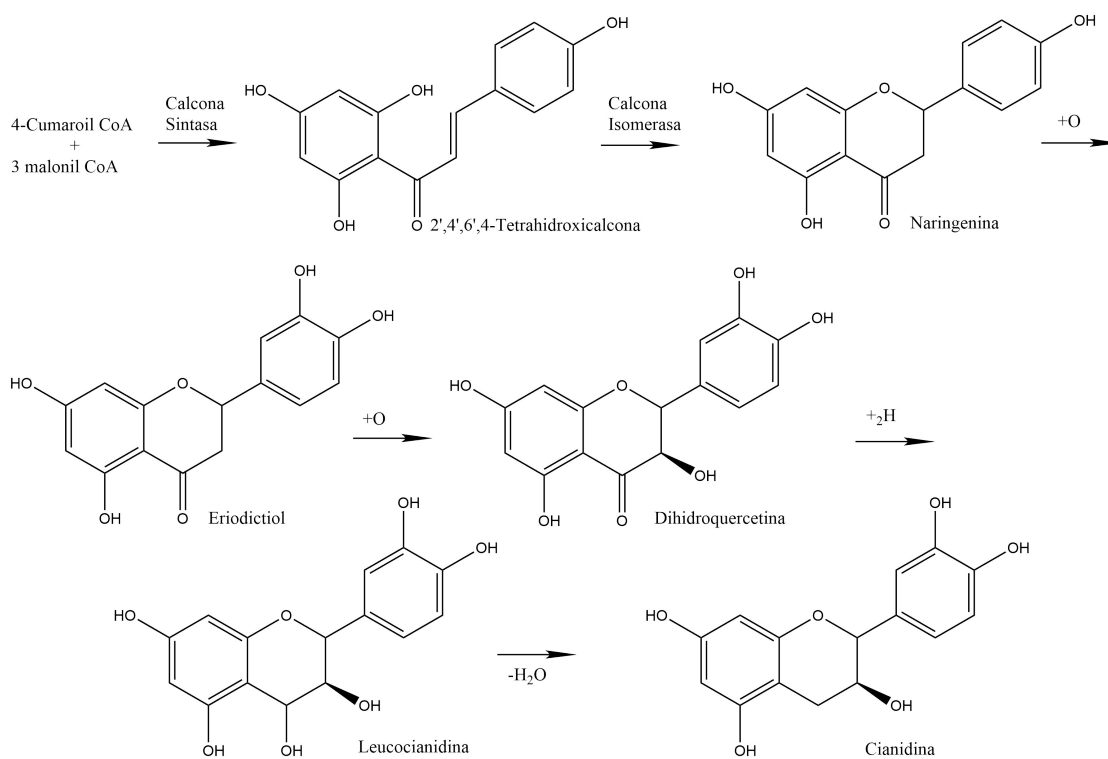


Figura 2.10: Biosíntesis de la Cianidina

2.9. Taninos Condensados e Hidrolizables

Los taninos usualmente se clasifican dentro de dos grupos principales, los taninos hidrolizables y los taninos condensados. Los taninos hidrolizables son los que derivan del ácido gálico (ácido 3,4,5-trihidroxil benzoico), mientras que los condensados (proantocianidinas) comprenden un grupo de oligómeros del polihidroxiflavan-3-ol (catequina) y sus polímeros enlazados por un enlace carbono-carbono entre unidades de flavanol (Barker, 2019; Hagerman, 2002).

Dada la masa molecular tan grande que tienen los taninos dada la unión de varias unidades de ambos tipos de taninos se ha optado por una nueva clasificación. Esta divide los taninos dentro de cuatro grupos: galotaninos, elagitaninos, taninos complejos y taninos condensados (figura 2.11) (Mingshu, Kai, Qiang, and Dongying, 2006).

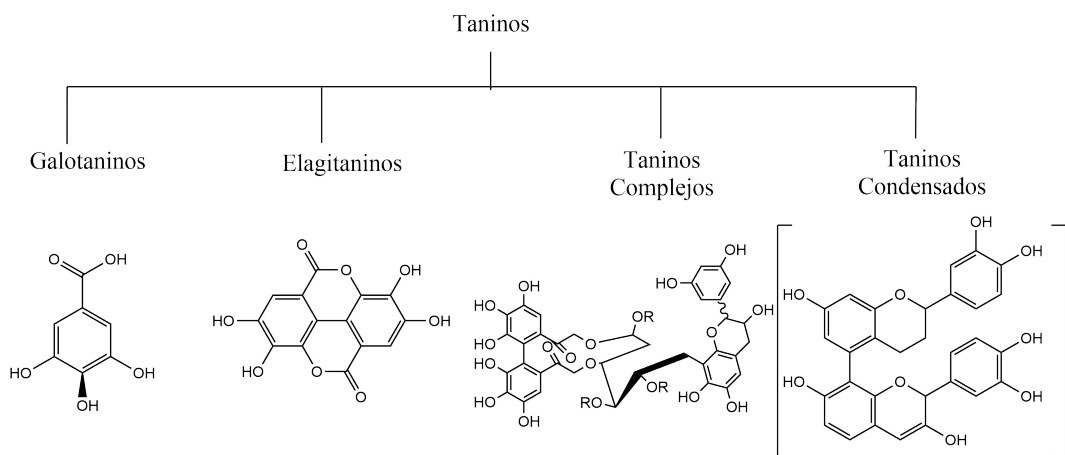


Figura 2.11: Clasificación de los Taninos

Los galotaninos son los taninos hidrolizables más simples, contienen en su estructura un residuo polifenólico (derivado del ácido gálico) y uno de poliol. La mayoría de los residuos poliol provienen de la D-glucosa. Los grupos hidroxilo del grupo poliol pueden ser parcial o completamente sustituidos por otros varios residuos. La molécula modelo de los galotaninos es la Pentagalolil Glucosa (β -1,2,3,4,6-pentagalolil-O-D-Glucopiranos) denominada también PPG por tener cinco enlaces éster idénticos que incluyen grupos hidroxilo alifáticos con un núcleo de glucosa (figura 2.12)(Hagerman, 2002; Khanbabaee and van Ree, 2001).

Los elagitaninos son el grupo más amplio dentro de los taninos, estos se forman por el acoplamiento oxidativo de al menos dos unidades galoil. La unidad más simple de este grupo es el ácido dihidroxiidifénico (HHDP). El HHDP lactoniza espontáneamente a ácido elágico en solución acuosa (figura 2.13) (Khanbabaee and van Ree, 2001; Mingshu et al., 2006).

Los taninos complejos son aquellos taninos que están compuestos por galotaninos, elagitaninos y unidades de catequina. Uno de los ejemplos más representativos de este grupo es la acutisimina A, la cual está compuesta por una unidad flavogalonil (unidad nonahidroxitriifenólica) unida por un enlace glucosídico al C-1 y unido por tres enlaces éster a un D-glucosa derivada de un poliol (figura 2.14).

Una de las particularidades que poseen las catequinas y las cianidinas que no comparten los demás taninos es la habilidad de convertirse en oligómeros y polímeros sucesivamente, por esta propiedad han sido denominados taninos condensados.

Como se mencionó antes los taninos son oligómeros del polihidroxiflavan-3-ol (Proantocianidinas). Estas moléculas parten del esqueleto flavonoide e irán recibiendo su nombre a partir de la modificación en los grupos funcionales de los radicales R, R' y R'' (figura 2.15). Los monómeros más estudiados son la (-)-epicatequina y la (+)-catequina (figura 2.16).

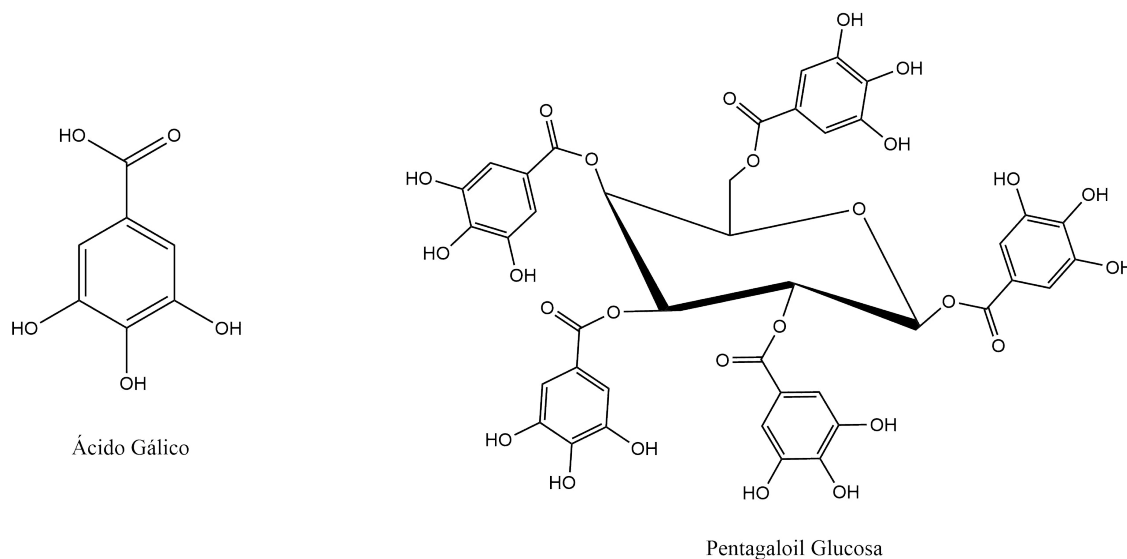


Figura 2.12: Estructura del Ácido gálico y de la Pentagaloil Glucosa

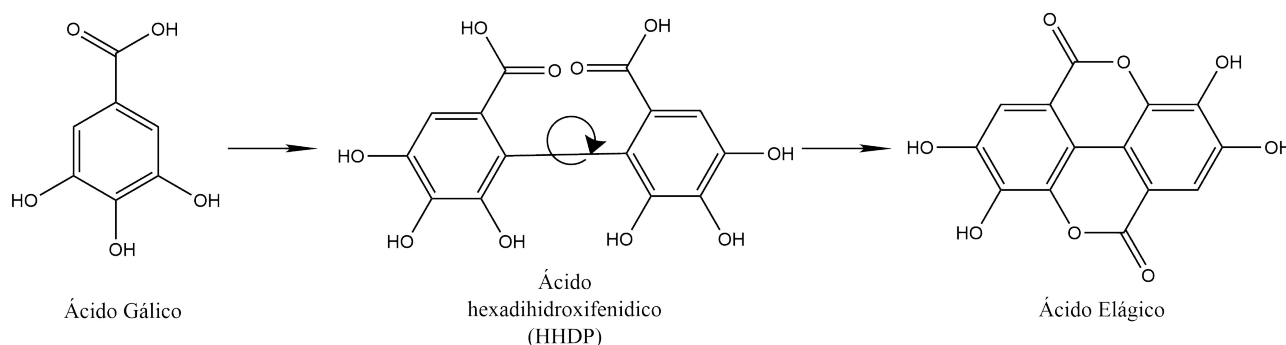


Figura 2.13: Transformación de un Galotanino a un Elagitanino

Una de las formas mejor caracterizadas sobre la unión de los taninos condensados es la formación de un enlace carbono-carbono, principalmente del C4 al C8, en adición, se han encontrado dímeros con uniones del C6 al C4 (figura 2.17).

La policondensación de los taninos puede ser tanto lineal por la unión de los carbonos C8-C4 o ramificada por los C6-C4, a medida que aumenta el número de unidades enlazadas va variando la proporción en la que se encuentran estos enlaces (figura 2.18) y al superar las 17 unidades estos se vuelven insolubles en agua (Liang, 2006). Otra de las formas que existen de unión entre taninos, aunque menos estudiada es un acoplamiento oxidativo Carbono-Oxígeno entre las proantocianidinas (figura 2.19) (Hagerman, 2002).

2.10. Biosorción con Taninos

Los taninos han sido extraídos de las plantas con el fin de darle diferentes aplicaciones, una de las primeras aplicaciones que se les dieron fue en el proceso de curtido de pieles para la formación de cuero (Colín-Urieta, Ochoa-Ruiz, and Rutiaga-Quñones, 2013), también se usaron como agente quelante de hierro para la elaboración de tintas ferrogálicas (Peiró Prades, 2019). Cuentan con un papel importante en la elaboración de vinos ya que son causantes del sabor amargo y la sensación de astringencia, y son apreciados en la industria alimentaria por funcionar como colorantes vegetales y ser compuestos con propiedades antioxidantes (Ingenier

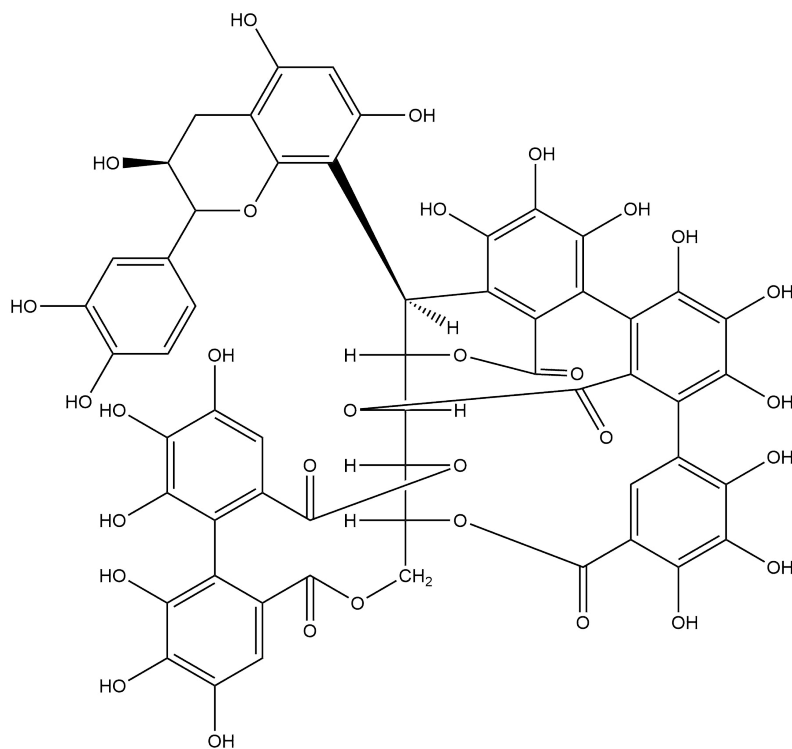


Figura 2.14: Acutisimina A

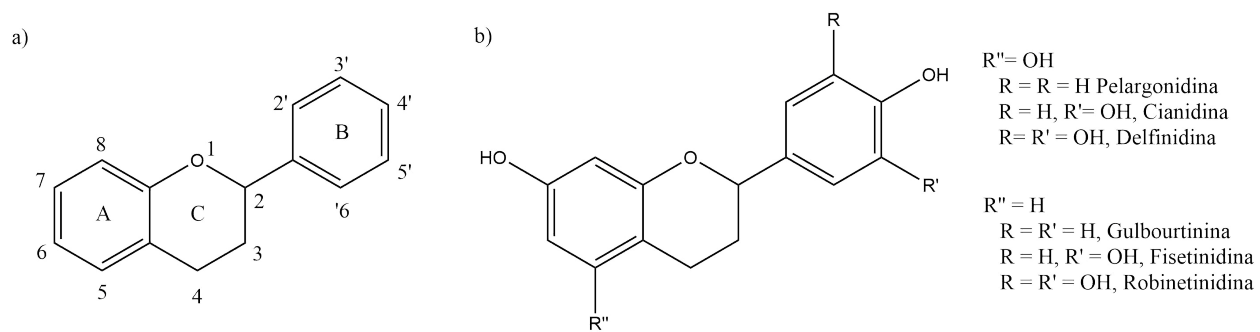


Figura 2.15: a) Estructura flavonoide y su numeración, b) proantocianidinas

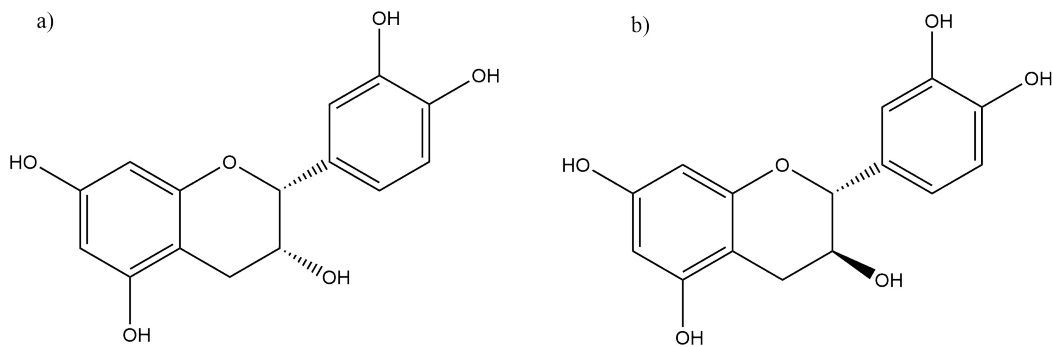


Figura 2.16: a) Epicatequina, b) Catequina

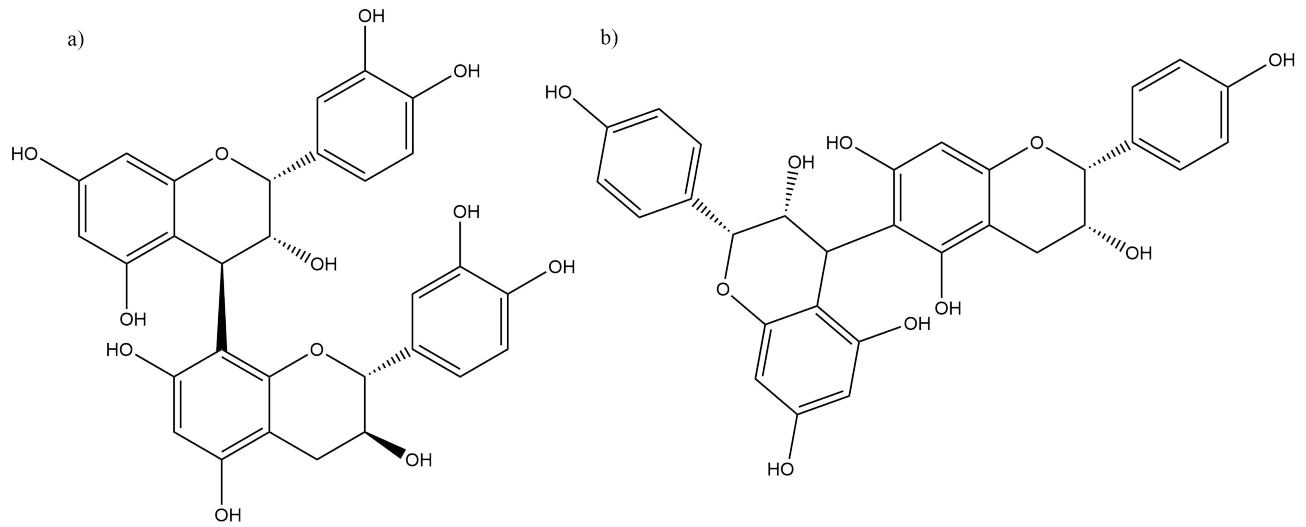


Figura 2.17: a) Enlace C4-C8, b) Enlace C4-C6 de los taninos condensados

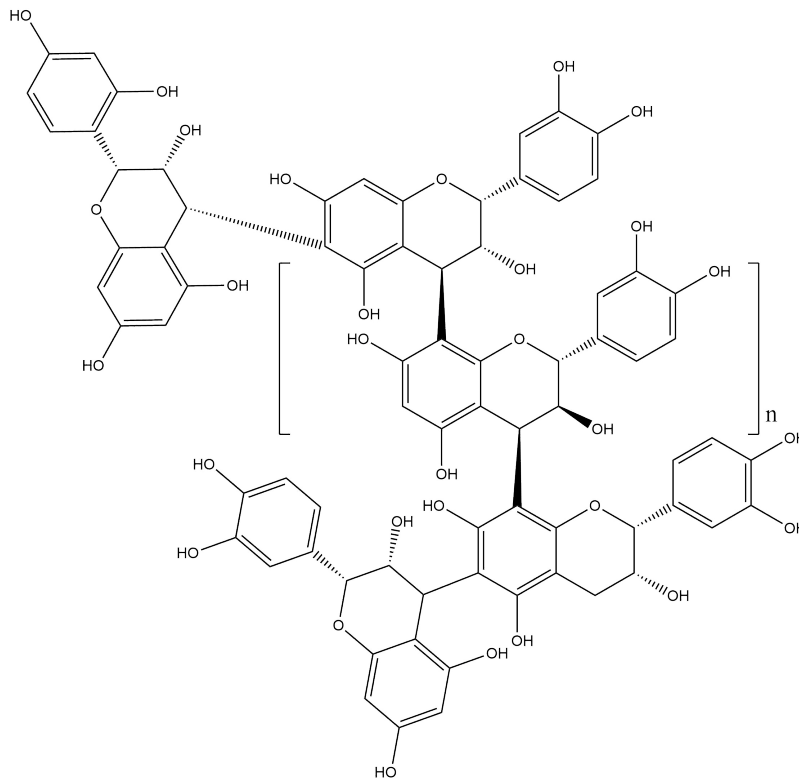


Figura 2.18: Estructura polimérica de los taninos condensados

et al., 2013). En la industria maderera se usan como aditivo en la elaboración de resinas para proteger la madera expuesta al medio ambiente (Hong Lei, 2008), etc.

La capacidad de los taninos para poder formar polímeros le ha dado oportunidad de aplicación en remediación ambiental, antes de hablar de ello, mencionaremos un poco sobre la importancia de la policondensación y como se lleva a cabo de manera artificial en el laboratorio.

Los taninos al ser compuesto solubles en agua requieren de un proceso de inmovilización-insolubilización para poder ser ocupados en medio acuoso. Se han elaborado diferentes metodologías para este proceso y

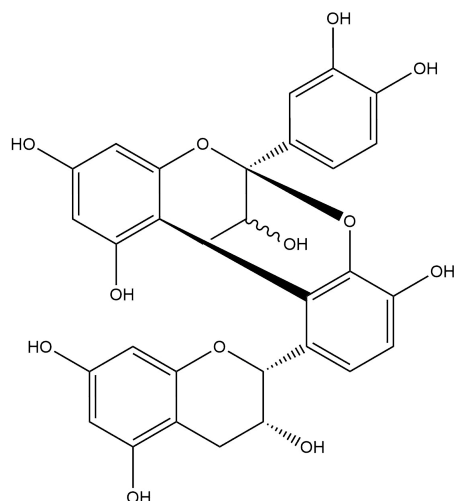


Figura 2.19: Acoplamiento Oxidativo entre proantocianidinas

en la mayoría de los casos se pueden obtener solo dos productos: geles o resinas y espumas (Bacelo, Santos, and Botelho, 2016). Los geles o resinas han sido logrados haciendo reaccionar taninos condensados con formaldehído (o algún otro aldehído) generando un crecimiento gradual de la resina en un medio ácido o básico como catalizador. En esta reacción el formaldehído tiene una función de agente ligante-estabilizante. La técnica más común para llevar a cabo esta reacción considera como primer paso la solubilización de los taninos en agua y agregar cierta concentración de hidróxido de sodio o solubilizarlos directamente en una solución de hidróxido, sigue de la adición de aldehído y se lleva la reacción a cabo entre 80 -100° C por un lapso entre 8 a 12 horas. Finalmente se lava, se seca, se tritura y se tamiza (Sánchez-Martín, Beltrán-Heredia, and Gibello-Pérez, 2011).

Un detalle importante para considerar es que la cantidad de formaldehído que requieren los taninos se encuentra entre 1 y 5.7 mmol por gramo de extracto tánico. También es interesante destacar que el formaldehído funciona mejor que otros aldehídos (ejemplo es el acetaldehído)(Nakano, Takeshita, and Tsutsumi, 2001). Las resinas o geles obtenidos en medio ácido requieren de la inmovilización-insolubilización de los galotaninos. Esto se hace disolviendo los galotaninos en agua y agregando ácido sulfúrico lentamente y con agitación, ya añadido todo el ácido se lleva la reacción a una temperatura de 100 °C en un lapso entre 6 y 24 horas(Laksmi, Nurani, and Rahayu, 2020).

Los geles de taninos (que serán denominados en este trabajo como tanigeles (Sánchez-Martín, Beltrán-Heredia, and Gibello-Pérez, 2011)) resultantes por medio ácido y básico tendrán una superficie ácida caracterizada por diferentes grupos (carboxilos, lactonas, fenilos y carbonilos) (Alvares Rodrigues, Koibuchi Sakane, Alves Nunes Simonetti, and Patrocínio Thim, 2015) por ello si se desea modificar la superficie del tanigel uno de los pasos ya reportados es dar un tratamiento de amonio al tanigel recién hecha para agregar grupos amino a la superficie(Morisada, Rin, Ogata, Kim, and Nakano, 2011). Dada la naturaleza ácida de los tanigeles estos cuentan con un comportamiento aniónico, es decir, cuando se encuentran en solución pueden liberar protones generando una carga negativa que se estabiliza por resonancia, esta propiedad le confiere a los tanigeles poder retener cationes en su superficie por fuerzas electrostáticas (adsorción) y por ende un mecanismo de cambio de iones (suele ser un protón por un catión).

Ya que hemos hablado un poco de las propiedades de los tanigeles mencionaremos las aplicaciones que se le han dado a los tanigeles para la remoción de solutos en solución.

La amplitud de compuestos que pueden adsorber los tanigeles comprenden iones de metales pesados, metales preciosos, colorantes, surfactantes y compuestos orgánicos de uso farmacéutico (Bacelo et al., 2016). En el caso de los metales la adsorción se lleva a cabo en medio ácido ya que favorece que los iones estén cargados positivamente, la remoción se lleva a cabo por la formación de complejos tanino-metal o intercambio iónico (Nakano et al., 2001), la remoción puede ser selectiva ya que los tanigeles tienen cierta afinidad por unos metales más que otros, un ejemplo es la selectividad entre zinc, plomo y cobre donde la afinidad es mayor por el Plomo seguido del cobre y por último una menor afinidad hacia el zinc ($Pb^{+2} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$)

(Bacelo et al., 2016). Entre los metales preciosos removidos por tanigeles se encuentran el oro, la plata, el platino, paladio, molibdeno con el fin de recuperarlos de los efluentes debido a su importancia económica o la escasez de estos (Das, 2010; Torrinha, Bacelo, Santos, Boaventura, and Botelho, 2020). La recuperación de metales ha cobrado importancia debido a que la formación del complejo tanino-metal puede funcionar como un catalizador en procesos industriales o para seguir usándolos con fines de remediación (Fu and Cai, 2021). Entre los surfactantes que se han removido con los tanigeles se encuentra el bromuro de hexadeciltrimetilamonio, un surfactante catiónico que no es fácilmente biodegradable (Sánchez-Martín et al., 2011). Entre los surfactantes aniónicos que han sido removidos con los tanigeles se encuentran el polioxietileno y el lauril éter sulfato de sodio. La capacidad de adsorción de los tanigeles hacia los surfactantes es dependiente de la longitud de la cadena del surfactante ya que una cadena muy grade puede llegar a impedir que se realice dicho proceso (Sánchez-Martín, Beltrán-Heredia, Delgado-Regaña, Rodríguez-González, and Rubio-Alonso, 2013a). Entre los compuestos farmacéuticos considerados en últimos años como contaminantes emergentes se ha logrado remover el Trimetropin, un antibiótico ampliamente utilizado en medicina humana y veterinaria (Beltrán-Heredia, Palo, Sánchez-Martín, Domínguez, and González, 2012), también se han adsorbido parabenos (metilparabeno y butilparabeno). conservadores en muchas formulaciones (Sánchez-Martín, Beltrán-Heredia, Delgado-Regaña, Rodríguez-González, and Rubio-Alonso, 2013b).

Las fuentes de taninos para la adsorción de colorantes son muy variadas (Bacelo, Santos, and Botelho, 2016); comprenden especies como el pino, el quebracho, el eucalipto, ciprés, roble, etc. Sus resinas poliméricas se han utilizado principalmente para estudiar la adsorción de colorantes catiónicos en solución, siendo el más utilizado el azul de metileno; este colorante ha sido ampliamente utilizado como modelo para experimentos a nivel laboratorio e industrial (Das, Islam, Faruk, Ashaduzzaman, and Dungani, 2020; Sánchez-Martín, Beltrán-Heredia, and Gibello-Pérez, 2011).

Las capacidades de adsorción (a_{max}) de las resinas poliméricas para el azul de metileno suelen ser mayores a 320 mgg^{-1} en medio ácido, si el pH se modifica y se lleva a medios ácidos favorece la formación de cargas negativas en su superficie aumentando la capacidad de adsorción de las resinas llegando a superar los $1,000 \text{ mgg}^{-1}$ (Benavides, 2018; Sánchez-Martín, Beltrán-Heredia, Delgado-Regaña, Rodríguez-González, and Rubio-Alonso, 2013); dada sus altas capacidades de adsorción en amplios rangos de pH supera materiales como carbones activados, arcillas y biopolímeros como el alginato (Rafatullah, Sulaiman, Hashim, and Ahmad, 2010).

Además del azul de metileno se han probado otros colorantes de uso en alimentos como el Amarillo Quinolina y el Amaranto cuyo porcentaje de remoción va del 10 % al 82 % respectivamente, esto debido a la diferencia de las estructuras de los colorantes (Bacelo et al., 2016), otros colorantes que han sido removidos son el pigmento amarillo gardenia cuya a_{max} es de 40.65 mgg^{-1} (Liu et al., 2021) y el colorante tipo azo rojo brillante X-3B que en pH de 2 alcanza una a_{max} de 45.7 mgg^{-1} (Maria Rahman et al., 2014).

Capítulo 3

Marco Teorico

3.1. Agnes Pockels

Estimado lector, antes de proseguir con la base teórica con la que se llevó a cabo este trabajo quisiera dedicar unas cuantas palabras a la persona que comenzó con el estudio formal de los fenómenos superficiales y que no ha recibido el crédito que se merece; si bien con mis palabras no logro darle el honor que le corresponde espero por lo menos que no pase desapercibida ante tus ojos.

Para entrar un poco en contexto sobre la educación de la mujer, cabe mencionar que durante la época medieval difícilmente una mujer podía acceder a la educación, esto cambió alrededor del siglo XIII cuando hubo una apertura de formación para la mujer si accedía a la vida monástica, sin embargo, después del siglo XV con la apertura de las universidades y la educación fuera de los conventos hubo de nuevo una disminución de oportunidad; esto debido a que la divulgación de conocimiento se veía impedida por los votos de clausura en los conventos y que las universidades eran solo para varones.

La participación de la mujer se ve en aumento durante la revolución industrial y no es que la mujer no participara en las actividades científicas, sino que difícilmente tenían voz dentro de la comunidad intelectual y aunque se esperaba que con la formación de las academias tuvieran la voz que necesitaban fue el caso contrario pues las dejó fuera del ambiente científico nuevamente (Whaley, 2003) .

Con la ilustración y la esperanza de un pueblo educado la mujer tuvo manera de incorporarse a las academias, con ello se llevó a cabo una lucha para promover el derecho de educación de la mujer desde dentro de las comunidades científicas, siendo Inglaterra el pionero en promover la educación para ambos sexos (Rodríguez, 1012). Para el siglo XIX aún con el aumento de centros educativos no todas las mujeres tuvieron acceso a la formación como es el caso de la protagonista de este pequeño apartado. Agnes Pockels (figura 3.1) nace el 14 de febrero de 1862 en Venecia, en ese entonces perteneciente al imperio Austriaco, su padre fungía como miembro del ejército y durante su estatus de activo cayo gravemente enfermo de malaria lo que obligó a la familia a mudarse a Brunswick; durante su residencia en Brunswick Pockels realiza los estudios básicos en la escuela municipal para chicas de la localidad destacando por su notable interés por las ciencias, principalmente por la física. Debido a la discriminación alemana hacia la educación de la mujer Pockels no pudo continuar con su educación y no tuvo acceso a la formación universitaria, su labor quedaba únicamente centrada a las labores domésticas y cuidado del hogar dado a que la familia Pockels era recurrente a presentar problemas de salud y ella era la única hija de la familia.

A pesar de que la educación universitaria le fue negada, su interés por las ciencias no se vio disminuido ni mermado, su hermano menor Friedrich asistió a la universidad de Gotinga, realizó los estudios en física y posteriormente se convirtió en catedrático de la institución, era él quien le proporcionaba los libros y la información que ella requería para satisfacer sus necesidades intelectuales; comenzó con el aprendizaje autodidacta del cálculo diferencial y posteriormente se inclinó hacia la física (Derrick, 1982).

A diferencia de su hermano quien gustaba de las bases teóricas del electromagnetismo Agnes era una mujer experimental, durante sus labores domésticas en la cocina se convirtió en el lugar que dio a luz a sus experimentos, utilizaba lo que tenía a la mano, entre aquellas sustancias que le eran accesibles la más importante fue el agua que quedaba después de lavar los platos; descubrió que los líquidos tenían cierta resistencia a las fuerzas



Figura 3.1: Agnes Pockels, Recuperado de: <https://es.wikipedia.org/wiki/AgnesPockels>

externas, término que después acuñaría como tensión superficial; más adelante Pockels observó que había un cambio en la tensión superficial de un líquido de acuerdo a las impurezas que este podía contener. Para el desarrollo de sus experimentos ideó un dispositivo que consistía en una tina de agua de agua de aproximadamente 70 cm de largo, 5 cm de ancho y 2 cm de profundidad; en dicha tina sobre su superficie existía una fina lamina metálica que permitía dividir la superficie en dos mitades (figura 3.2); esta lamina divisoria fungía como punto de partida para evaluar el desplazamiento de la lámina en función del aumento o decremento de la tensión de uno de los lados de la tina (Pockels and Rayleigh, 1891).

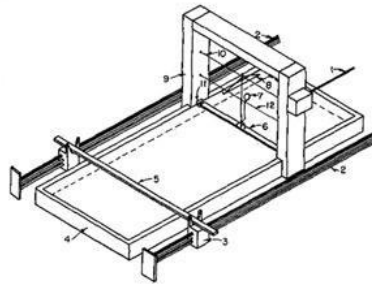


Figura 3.2: Cubeta de Agnes Pockels, Recuperado de: <https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/agnes-pockels-fisica-que-experimentaba-agua-fregar-23143>

Los estudios que llevó a cabo consistieron en evaluar las impurezas del agua y los cambios de tensión superficial cuando se les agregaban diferentes sustancias a diferentes concentraciones, entre las sustancias con las que experimentó se encuentran la sosa, diferentes aceites de cocina, arcillas, jabón, polvo de vidrio y alcanfor (Pockels, 1892).

Pockels descubrió que los líquidos cuentan con un mínimo y un máximo de tensión superficial que está condicionado por el área del recipiente; determinó que una vez que se llega al punto máximo de tensión superficial del líquido no importa cuanto más se incremente el área del recipiente la lámina de metal regresará hasta llegar al punto máximo de tensión superficial del líquido. A su vez, determinó también que existen dos estados en los que podía existir la tensión superficial de un líquido, el primero correspondía al del líquido puro y el segundo estado era el contaminado, en el cual el líquido se encuentra mezclado con alguna otra sustancia que afecta la tensión superficial aumentándola o disminuyéndola. Pockels notó perspicazmente que este estado alterado de la tensión de un líquido podía mantenerse hasta cierto grado de contaminación del líquido y a medida que la concentración aumentaba la tensión decrecía (figura 3.3)(Pockels, 1893, 1894).

Pockels continuó con sus experimentos en casa y publicó en la revista Nature tres veces más; en el periodo de 1892 a 1894, en los años siguientes continuaría escribiendo para revistas alemanas y a la edad de 70 años le sería otorgado un doctorado honoris causa por la universidad politécnica de Brunswick junto con la posibilidad de realizar experimentos en las instalaciones de la universidad, propuesta que Pockels rechazó pues prefería trabajar desde casa (Derrick, 1982). Los aportes que ella realizó servirían para futuras investigaciones en fenómenos superficiales de diferentes autores siendo Irving Langmuir el científico que retomaría mucho de

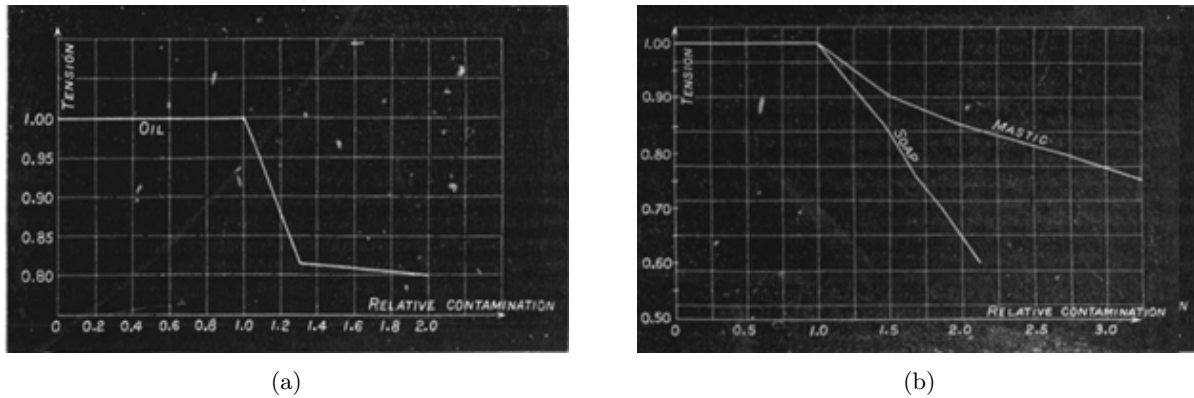


Figura 3.3: Experimentos de Pockels a) Disminución de la tensión superficial del agua con aceite b) Disminución de la tensión superficial del agua con arcilla y con jabón, Recuperado de: Pockels, A. (1894). On the spreading of oil upon water. Nature, 50(1288), 223-224.

la obra de Pockels y la modificaría para hacer la cuantificación del fenómeno mucho más estricta lo que le otorgaría el premio Nobel de química en 1932 (Hugg Stott, 1377) .

3.2. Fenómeno de Adsorción

Para comenzar a hablar del fenómeno de adsorción antes debemos retomar el concepto de tensión superficial acuñado por Pockels para que sea nuestro punto de partida; la tensión superficial la podemos definir como la resistencia que tiene un líquido para aumentar su superficie, dicho esto, pasaremos a describir de donde surge, pensemos en el volumen de un líquido cuyas moléculas las podemos considerar esferas empaquetadas de forma ordenada; estas moléculas se mantendrán cohesionadas las unas a las otras por una energía denominada E por cada mol de sustancia y $\epsilon = E/N$ por molécula, cada una de esas moléculas estará unida a otras 12 de ellas por tanto podemos decir que la energía de enlace corresponde a $1/12 \epsilon$ en el volumen de la solución y si pensamos en las moléculas de la superficie las cuales también son compactas y que solo están enlazadas a 9 moléculas vecinas podemos decir que la energía total es de $9/12 \epsilon = 3/4\epsilon$. Con esto podemos inferir que las moléculas de la superficie tienen una energía mayor a las que se encuentran dentro del volumen de la solución; este argumento también es válido para sólidos (Castellan, 1987). Pensando en el argumento anterior decimos que las moléculas de la superficie de un sólido tienen alrededor de un 25% más de energía que las del volumen, sin embargo, este exceso de energía no se observa cuando hablamos de sistemas de tamaño ordinario dado a que el número de moléculas superficiales es insignificante en comparación a las del interior; para que la energía superficial sea significativa la razón superficie/volumen (A/V) debe ser grande, para dar una idea, este cociente debe ser igual a 108. Uno de los ejemplos más sencillos para entender cómo se da el aumento del área superficial en un determinado volumen es el del cubo de rubik, si nosotros suponemos que dicho cubo mide 9 cm por cada lado la superficie sería de 486 cm², ahora, si partimos ese cubo en los correspondientes 27 cubos que comprenden el cubo Rubik veremos que el área de todos los cubos aumenta a 1458 cm² (figura 3.4) y si a cada uno de esos cubos lo volvemos a subdividir podremos ver un incremento mayor en el área superficial del rubik; en un sólido cada vez que se hace más pequeño el tamaño de partícula aumentamos la superficie de este, ya en la práctica los efectos superficiales comienzan a ser significativos para moléculas cuyo diámetro es menor a 0.5 μm .

Otra vía para aumentar el área superficial de un sólido es aumentar su porosidad, bajo la consideración de que la forma de estos poros es cilíndrica la IUPAC recomienda la siguiente clasificación según el diámetro (d) que estos tengan de la siguiente manera (Do, 1998):

- Microporos: $d < 2 \text{ nm}$,
- Mesoporos: $2 < d < 50 \text{ nm}$
- Macroporos: $d > 50 \text{ nm}$

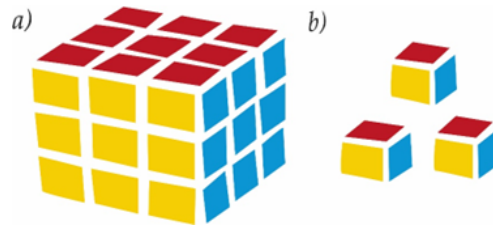


Figura 3.4: Aumento del área superficial de un cubo Rubik tras dividir sus partes

Para que un material cumpla satisfactoriamente con una alta porosidad debe tener una combinación adecuada de microporos y macroporos con el fin de que se cree una extensa red de poros que permitan acceder el volumen interno del material, de otra forma, aunque exista una gran porosidad si no hay manera de acceder a ella no conviene usar el material.

A este material descrito con anterioridad lo denominaremos adsorbente; la superficie de este adsorbente se pondrá en contacto con un volumen limitado de gas o de una disolución al cual denominaremos adsorbato, tras dicho contacto entre adsorbente-adsorbato moléculas del gas o del líquido permanecerán retenidas en la superficie del adsorbente por diferentes tipos de fuerzas; a este fenómeno lo denominaremos adsorción (Gregg, 1967).

En el proceso de adsorción, la retención del adsorbato sobre el adsorbente suele efectuarse por fuerzas de Van der Waals (dispersión-repulsión), fuerzas electrostáticas la polarización, dipolos inducidos e interacciones cuadrupolares (esta descripción corresponde a la adsorción física que se describirá más adelante); cabe resaltar que si bien las fuerzas de Van der Waals están presentes en todo proceso de adsorción las fuerzas electrostáticas dependerán de que el adsorbato tenga una naturaleza iónica (Oscik, 1982).

Para que el fenómeno de adsorción llegue a darse, este debe de constar de una serie de pasos, el primero se denomina difusión externa pues es la difusión de las moléculas de adsorbato acercándose a la superficie externa del adsorbente; cuando el adsorbato ha logrado rodear la superficie externa se da un proceso de difusión interna, es decir, las moléculas que se encuentran en la superficie comienzan a migrar hacia el volumen interno del adsorbente a través de la red de poros antes descrita, conforme las moléculas se posicionan dentro de los poros del adsorbente muchos interactúan con los centros activos de las paredes y quedan retenidos, a este momento en concreto lo llamamos adsorción; debido a la naturaleza de las fuerzas que rigen el fenómeno de adsorción decimos que este proceso es reversible; por reversible entendemos que las moléculas adsorbidas podrán separarse del centro activo, a este paso lo conocemos como desorción (figura 3.5) (Ruthven, 1984).

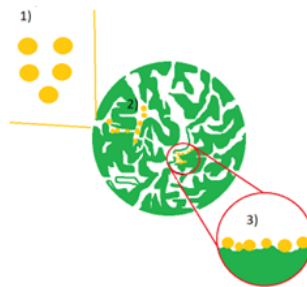


Figura 3.5: Etapas del Proceso de Adsorción

Las moléculas desorbidas podrán seguir su proceso de difusión interna hasta encontrar un sitio activo del adsorbente con el cual tengan mayor afinidad para adsorberse o pasar del volumen interno a la periferia del adsorbente regresando a la difusión externa (Do, 1998).

Particularmente en la adsorción de fase líquida nos encontramos que el adsorbato se encuentra disuelto, con esto entendemos que la adsorción será de más de un componente y por tanto nos encontraremos con tres casos posibles; el primero de ellos lo denominaremos adsorción positiva, este consiste que en los sitios activos del adsorbente tienen mucha mayor afinidad por el adsorbato que por el solvente; el segundo caso comprende la adsorción negativa, para este caso tenemos el otro lado de la moneda pues los sitios activos del

adsorbente tienen mayor afinidad por el solvente que por el adsorbato y aunque menos frecuente el tercer caso denominado adsorción neutra en el que el solvente y el adsorbato son de igual manera afines al adsorbente y no apreciamos cambios en la concentración de la solución (Carmona, 1999).

En la adsorción de líquidos el proceso suele ser específico, por ello el caso más común de los mencionados en el párrafo anterior es la adsorción positiva, decimos que el proceso de adsorción ha terminado cuando la concentración de moléculas de soluto y disolvente adsorbidas se encuentran en equilibrio, pues conforme la concentración de adsorbato en la solución va variando el proceso de adsorción puede desplazarse en favor de uno u otro de los componentes hasta llegar al equilibrio (Toth, 2002).

Hemos hablado hasta este punto de las interacciones que existen entre el adsorbente con el adsorbato y el solvente y como puede afectar el proceso de adsorción, sin embargo, existen muchos más factores que pueden ayudar a describir o modificar este proceso. Para entender correctamente el proceso de adsorción hay que conocer la naturaleza química del adsorbente, adsorbato y disolvente; sabiendo esto se deberá tener en cuenta la solubilidad tanto del adsorbente como del adsorbato en el disolvente, así como la masa molecular del adsorbato, si sufre ionización o disociaciones, etc. La temperatura es uno de los parámetros que controlan el proceso de adsorción (Aguilar, 1985).

3.3. Tipos de Adsorción

Dependiendo de la naturaleza de los componentes del sistema en el cual se llevará el proceso de adsorción y de las condiciones en las que este se encuentre podremos ser capaces de distinguir entre dos tipos particulares de adsorción (Aguilar, 1985). El primero de ellos se conoce como adsorción física o fisisorción y el segundo como adsorción química o quimisorción; antes de describirlos debemos hablar un poco sobre el calor de adsorción pues es la magnitud termodinámica que nos permitirá distinguir el fenómeno. El calor de adsorción nos permite conocer cuantitativamente las interacciones entre un adsorbato y un adsorbente; tomemos en cuenta que una molécula disuelta posee una energía potencial distinta a la que tendría sobre la superficie del adsorbente; la diferencia, radica en las interacciones que tienen lugar entre las moléculas de adsorbato y la superficie del adsorbente, es decir, la naturaleza química de ambas. Debido a que las moléculas de adsorbato poseen cierta energía cinética debido a su movimiento de traslación, de rotación y de vibración habrá una liberación de energía denominada como calor de adsorción como resultado de las moléculas atractivas que estabilizan a las moléculas de la superficie así como los cambios de energía cinética a potencial de las moléculas al pasar de la fase libre a la fase adsorbida. La energía total puesta en juego en el proceso de adsorción es la suma de la energía cinética y potencial (Rubio, Rodríguez, Diez, and Oteo, 1986). Se sabe que el calor de adsorción es dependiente del grado de cobertura de la superficie del adsorbente, esto por la heterogeneidad energética de la mayoría de las superficies sólidas, con esto entendemos que los primeros sitios en ser ocupados son aquellos que pueden atraer más fuertemente las moléculas del adsorbato disminuyendo el calor de adsorción conforme se ocupa toda la superficie (Van Ness, 2007).

La ecuación que nos puede ayudar a calcular el calor específico es de tipo Clausius-Clapeyron (Ec. 3.1) pues nos habla del cambio de fase de sustancias químicas puras, solo que en este caso no depende únicamente de la temperatura, sino también del grado de cobertura como se expuso anteriormente, por tanto, la ecuación análoga se describe cómo:

$$\left(\frac{\partial C_e}{\partial T}\right)_n = \frac{\Delta H^{av}}{T\Delta V^{av}} \quad (3.1)$$

Donde $\left(\frac{\partial C_e}{\partial T}\right)_n$ representa la derivada del coeficiente de equilibrio C_e con respecto de la temperatura T , el subíndice n significa que la derivada se toma para una cantidad adsorbida constante. El superíndice av en la entalpía H y en el volumen V denota un cambio en la propiedad de desorción, es decir, la diferencia entre la propiedad entre la fase líquida y la fase adsorbida describiendo este el lado derecho de la ecuación $\frac{\Delta H^{av}}{T\Delta V^{av}}$ como el cambio de entalpía y volumen influyen en la sensibilidad del equilibrio respecto de la temperatura. La cantidad $\Delta H^{av} = H^v - H^a$ es la que definimos como calor isostérico de adsorción y por lo general es una magnitud positiva cuyas unidades corresponden al kJ mol^{-1} (Ascheri and Bastos, 2015; Rubio et al., 1986; Van Ness, 2007). Con ella predecimos si se trata de fisisorción o quimisorción.

Cuando hablamos de fisisorción es porque su calor de adsorción corresponde a los 20 kJ mol^{-1} ; esta cantidad corresponde a la suma de todas las interacciones de tipo Van der Waals y electrostáticas que se ven involu-

cradas, por ello este tipo de adsorción suele llamarse "adsorción débil", aunque es mucho más compleja que la quimisorción (Bruch, 1983) y es el tipo más común cuando de un fenómeno de adsorción se trata.

La fisorción tiene una naturaleza necesariamente exotérmica, el argumento se basa en que la molécula de adsorbato tiene como máximo dos grados de libertad traslacional en la superficie y menos libertad rotacional que una molécula en solución, el cambio de entropía ($\Delta S = S_{ads} - S_{liq}$) es necesariamente negativo.

Para que ocurra una adsorción significativa el cambio de energía libre (ΔG) debe ser negativo y como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ se requiere que ΔH sea negativa y por tanto es exotérmico (Ruthven, 1984).

Regresando a la interacciones que se presentan durante la fisorción estas deben ser de tipo electrostático siendo las fuerzas de Van Der Waals las más frecuentes, es decir, fuerzas de dispersión y repulsión. Para dos moléculas aisladas podemos describir las fuerzas de dispersión cómo:

$$\Phi_D = -\frac{A_1}{r_{12}^6} - \frac{A_2}{r_{12}^8} - \frac{A_3}{r_{12}^{10}} \quad (3.2)$$

donde r_{12} es la distancia entre las dos moléculas interactuando y A_1 , A_2 y A_3 son constantes. El primer término de la ecuación refiere al acoplamiento instantáneo entre dos dipolos inducidos, el segundo refiere a un cuadrupolo-dipolo inducido y el tercero a las interacciones cuadrupolo-cuadrupolo inducido; siendo el más significativo el primer término (Margenau, 1939).

Las fuerzas de repulsión de dos moléculas a una corta distancia vienen expresadas por la siguiente ecuación:

$$\Phi_R = \frac{B}{r_{12}^{12}} \quad (3.3)$$

Si quitamos las contribuciones de mayor orden a la fuerza de dispersión y combinamos el inverso de la fuerza a la sexta potencia con el inverso de la atracción a la doceava potencia de la fuerza de repulsión obtendremos la función de potencial de Lennard-Jones:

$$\Phi = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.4)$$

donde ϵ y σ son constantes características de cada especie química en particular; con esta ecuación podemos determinar las fuerzas involucradas en la fisorción y es el punto de partida para el desarrollo de otras ecuaciones para describir la fisorción en sistemas dinámicos y computacionales (Do, 1998; Oscik, 1982; Ruthven, 1984).

Una de las características de la fisorción es que al comprender interacciones débiles permite que el adsorbato conserve su identidad tras la adsorción y que pueda ocurrir la desorción si se varía la temperatura (hay que tener en cuenta que la adsorción se ve favorecida a temperaturas bajas) o la presión del sistema; también permite la formación de multicapas pues el adsorbato podrá interactuar y adherirse a moléculas de adsorbato ya ligadas a un sitio activo después de que todos estén llenos (Aguilar, 1985).

A diferencia de la fisorción la quimisorción se puede distinguir porque el calor de adsorción se encuentra alrededor de los 200 kJ mol⁻¹, aquí observamos que el calor desprendido es análogo al calor que se desprende de una reacción química, aunque también se puede presentar el caso de que el calor de la reacción sea negativo cuando hay que suministrar energía para que se dé la adsorción, pues el sistema es endotérmico (Harter, 1986). En este tipo de adsorción las moléculas involucradas, tanto sitio activo como adsorbato comparten sus electrones para formar un enlace, ya sea de tipo covalente o covalente coordinado; esta interacción entre sitio activo-adsorbato da origen a una nueva especie química superficial la cual tiene propiedades nuevas (Toth, 2005). Uno de los átomos más comúnmente quimisorbidos son los metales, estos deben presentarse en forma iónica para poder interactuar con la superficie del adsorbente, los metales participan como los donadores de electrones formando superficies con carga negativa. Una de las implicaciones de la existencia del enlace químico entre el adsorbente y el adsorbato es que existe únicamente la posibilidad de formar una monocapa, pues la quimisorción se detendrá en el punto en que todos los sitios activos se encuentren ocupados; si bien los sitios activos con mayor energía serán los primeros en ocuparse los últimos también podrán hacerlo gracias a la energía aportada por el aumento de temperatura; en este caso en concreto se puede considerar que la energía en la superficie del adsorbente se encuentra distribuida equitativamente y todos los sitios tienen la misma oportunidad de ser ocupados; el modelo de Langmuir está construido bajo esta suposición y es adecuado para describir la quimisorción (Aguilar, 1985; Carmona, 1999).

3.4. Isotermas de Adsorción

Hasta el momento hemos hablado del proceso de adsorción, los tipos de adsorción que existen, así como la interacción que se da entre el adsorbato y el adsorbente dependiendo del tipo de adsorción; sin embargo, hay que hacer notar que debemos cuantificar la cantidad adsorbida sobre la superficie del sólido y para ello es necesario conocer la concentración del adsorbato antes y después del proceso.

La cantidad adsorbida de una sustancia se define como un exceso de moles sobre la capa superficial, relacionado a 1 cm^2 o bien a 1 g de adsorbente y se designa con la letra "a", las unidades que más se utilizan en adsorción en fase líquida son mgg^{-1} y mmolg^{-1} . Para determinar esta cantidad adsorbida de manera experimental hay tres métodos; el primer método consiste en variar la cantidad adsorbida respecto de la temperatura al permanecer constantes las presiones de equilibrio P , o bien las concentraciones C ; a esta dependencia $a = f(T)$ se le llama Isóbara. El segundo método consiste en variar la presión de equilibrio (concentración) respecto de la temperatura, cuando permanecen constantes las cantidades de la sustancia adsorbida, las funciones $P = f(T)$ y $C = f(T)$ cuando $a = \text{cte}$ se llaman Isóteras. El tercer método consiste en la variación de la cantidad de sustancia adsorbida de la presión de equilibrio o de la concentración a $T = \text{cte}$. Las gráficas $a = f(P)$ o $a = f(C)$ a $T = \text{cte}$ se llaman Isotermas de Adsorción (Aguilar, 1985).

En el estudio de los fenómenos de adsorción, las isotermas presentan mayor interés y por eso en lo sucesivo se estudia principalmente esta dependencia. Las isotermas de adsorción en fase líquida han sido clasificadas de manera general por Giles (1960) dentro de cuatro clases: S, L, H y C; a su vez cada clase la dividió en los siguientes subgrupos: 1, 2, 3, 4 y mx ya que se pueden identificar por la forma de la isoterma según aumenta la concentración. En la siguiente figura (3.6) se presenta la clasificación de isotermas según ha propuesto Giles:

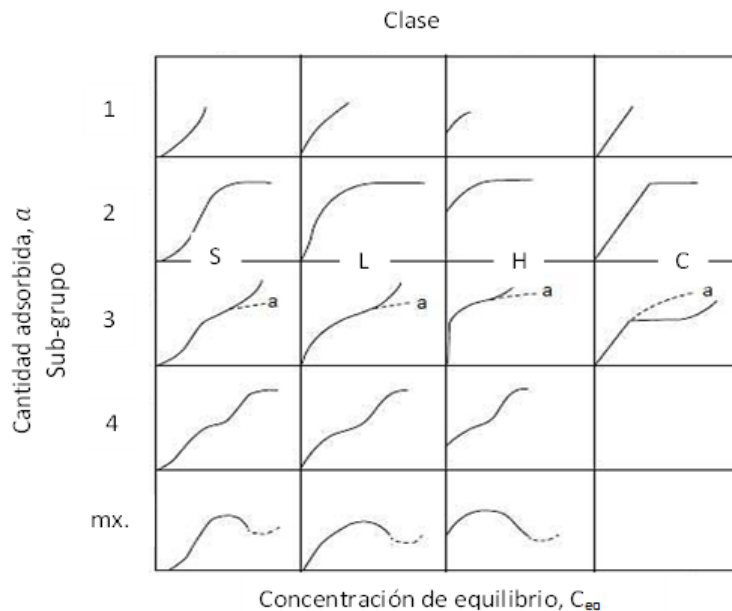


Figura 3.6: Clasificación de las Isotermas de Adsorción en fase líquida (Giles,1960)

Este sistema comienza describiendo la clase principal de acuerdo con la parte inicial de la pendiente, esta se va construyendo según la velocidad de cambio de los sitios disponibles con el aumento de la cantidad adsorbida, es decir, entre más moléculas de soluto hayan ocupado un lugar las que continúan disueltas tendrán mayor dificultad para encontrar sitio.

Clase S: Aumenta la afinidad por el adsorbato después de haberse adsorbido algunas moléculas de este, debido a fuerzas de enlace intramolecular. La clase S aparece cuando las moléculas de adsorbato cumplen las cuatro condiciones siguientes:

- Monofuncionalidad: Giles denomina moléculas monofuncionales, a aquellas que poseen un claro carácter hidrófobo y una marcada localización de las fuerzas de atracción por el adsorbente sobre una corta

sección de su periferia, siendo adsorbidas como una sola unidad.

- Atracción intramolecular moderada.
- Fuerte competición por los lugares de adsorción entre las moléculas de adsorbato y las de disolvente.
- La orientación de las moléculas adsorbidas es de una manera vertical o inclinada

Clase L: Los lugares de adsorción se ocupan muy rápidamente, impidiendo que la adsorción continúe, esto implica que las moléculas se adsorban en forma horizontal. Los sistemas donde se dan estas curvas cumplen las siguientes características:

- Las moléculas adsorbidas son muy semejantes y se adsorben en forma horizontal.
- Sufren poca competencia del disolvente si se adsorben por un extremo.
- Adsorbente y adsorbato son altamente polares o con gran atracción intermolecular.

Clase H: Corresponde a la adsorción de moléculas muy grandes como los polímeros. Son un caso especial de clase L, en el cual el adsorbato tiene tan alta afinidad que en disoluciones diluidas es completamente adsorbido. Esto da lugar a que la parte inicial de la isoterma sea vertical.

Clase C: Se caracterizan por un paso constante de moléculas de adsorbato de la disolución del adsorbente. La linealidad indica que al mismo tiempo que el adsorbato es adsorbido, se crean nuevos lugares de adsorción. Por tener el adsorbato más afinidad por el adsorbente que el disolvente, es capaz de romper enlaces del adsorbente, pudiendo penetrar en su estructura si sus dimensiones moleculares son adecuadas. Se puede afirmar que a una isoterma lineal que indica que el adsorbato ha penetrado en regiones inaccesibles para el disolvente.

Cada una de las clases está conformada por una serie de subgrupos que describen la parte superior de las curvas de adsorción los cuales están clasificados y descritos de la siguiente manera.

Subgrupos

1. Es el resultado del empleo de disoluciones cuya concentración es insuficiente para completar una monocapa.
2. Se ha completado una monocapa.
3. Aparece una segunda rama en la curva, debido a la formación rápida de una segunda capa adsorbida sobre la primera.
4. La aparición en este subgrupo puede indicar que se ha completado la segunda monocapa o bien se ha dado una reorientación de las moléculas de adsorbato.

MX. Se cree que la aparición de máximos en las isotermas de adsorción en diluciones muy concentradas se debe a que las fuerzas adsorbato-adsorbato causan alguna desorción (Giles et al., 1960).

Describir la forma de la isoterma a partir de los datos experimentales (figura 3.7) nos ayuda a conocer la forma en que el adsorbente y el adsorbato interactúan, así mismo, con los datos de la cantidad adsorbida en el equilibrio se puede llevar a cabo una correlación usando ecuaciones teóricas y empíricas para describir mucho mejor el sistema (Tien, 2019). Los modelos a partir de los cuales parten las ecuaciones para describir el proceso de adsorción se describirán a continuación.

3.4.1. Modelo de Gibbs

Una de las dificultades cuando se plantean modelos para describir el proceso de adsorción es el desconocimiento de cómo varían las concentraciones de las especies entre la superficie del sólido y el seno de la fase fluida. G. W. Gibbs en 1887 introdujo el concepto de "exceso de superficie" haciendo referencia a la cantidad de cada componente sobre la superficie o mejor dicho la cantidad adsorbida. Para formalizar esta cantidad Gibbs planteó estudiar el proceso de adsorción en un sistema de referencia dividido en dos zonas por una superficie imaginaria, la superficie divisoria de Gibbs también conocida como GDS, de volumen cero, la cual

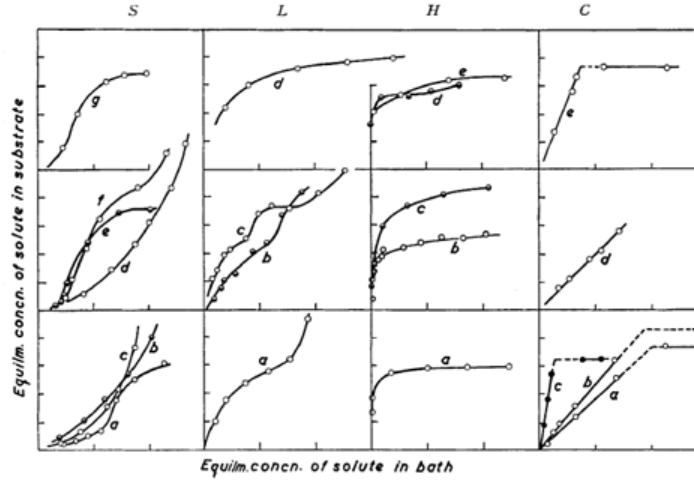


Figura 3.7: Clasificación de las Isotermas de Adsorción en fase líquida a partir de datos experimentales (Giles,1960)

es paralela a la superficie del adsorbente.

El volumen de referencia ocupa el mismo volumen que el sistema real y las concentraciones de cada uno de los componentes en solución son constantes en función de la distancia desde el seno de la fase fluida hasta la GDS. Donde el potencial termodinámico energía de Gibbs para la GDS cuando la fase fluida es una mezcla binaria de n_i moles de solvente y n_j moles de soluto, se expresa en función de las correspondientes variables de estado: temperatura, presión, componentes, área superficial del adsorbente.

$$G^\sigma = G^\sigma(T, p, n_i, n_j, A) \quad (3.5)$$

La diferencia total de la energía de Gibbs para la GDS se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + V^\sigma dp + \sum_{n=1}^2 \mu_i^\sigma dn_i^\sigma \gamma^\sigma dA \quad (3.6)$$

Después de tener las siguientes relaciones:

$$\left(\frac{\partial G^\sigma}{\partial T} \right)_{p, n_i, n_j, A} = -S^\sigma \quad (3.7)$$

$$\left(\frac{\partial G^\sigma}{\partial p} \right)_{T, n_i, n_j, A} = -V^\sigma \quad (3.8)$$

$$\left(\frac{\partial G^\sigma}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j, A} = -\mu_i^\sigma \quad (3.9)$$

$$\left(\frac{\partial G^\sigma}{\partial A} \right)_{p, n_i, n_j, T} = \gamma^\sigma \quad (3.10)$$

Donde la ecuación número 3.10 introduce la cantidad intensiva tensión interfacial correspondiente a la interfase sólido-fluido, que en modelo de referencia de Gibbs sería la GDS, para cuantificar los cambios en la energía de Gibbs del sistema por cambios en el área superficial del adsorbente. Después de aplicar el teorema de Euler a la ecuación número 3.6 y diferenciar se obtiene qué:

$$dG^\sigma = \sum_{n=1}^2 \mu_i^\sigma dn_i^\sigma + \sum_{n=1}^2 \mu_i^\sigma dn_i^\sigma + \gamma^\sigma dA + Ad\gamma^\sigma \quad (3.11)$$

Al compara las ecuaciones 3.6 y 3.11 y teniendo en cuenta que

$$\Gamma = \frac{n^\sigma}{A} \quad (3.12)$$

Donde Γ es la concentración de exceso superficial, tenemos qué:

$$d\gamma^\sigma = - \sum_{i=1}^2 \Gamma_i d\mu_i^\sigma \quad (3.13)$$

La ecuación 3.13 es una ecuación de tipo Gibbs-Duhem que muestra la relación entre las cantidades intensivas de dos fases a T, p constante, sin una contribución significativa de la superficie. Cuando en la fase fluida la relación $\frac{n_j}{n_i}$ (donde n_i y n_j representan la relación molar entre dos especies químicas en la fase fluida) es pequeña, en el plano de Gibbs se cumple que $\Gamma_1 \approx 0$, de modo que la ecuación 3.13 queda como:

$$\Gamma_j^{(i)} = - \left(\frac{\partial \gamma^\sigma}{\partial \mu_j^\sigma} \right)_T \quad (3.14)$$

A la cantidad $\Gamma_j^{(i)}$ se le denomina la concentración de exceso relativo del componente j con respecto al componente i y a la ecuación 3.14 se le conoce como isoterma de Gibbs (Arias, Paternina, and Barragán, 2009; Castellan, 1987).

3.4.2. Modelo de Henry

Las consideraciones termodinámicas de Gibbs son una de las formas que más han producido modelos para describir el proceso de adsorción desde el siglo XX (Dabrowski, 2001); una de las isotermas más simples que existen es la isoterma de Henry.

La isoterma de Henry nos ayuda a conectar el formalismo termodinámico de Gibbs con los datos experimentales como son la tensión interfacial y la concentración. La dependencia de la tensión superficial con la concentración se establece experimentalmente, ya que no existe una ecuación de estado que la relacione. Así que, de la pendiente positiva o negativa de la curva de tensión superficial en función de la concentración, se establece si hay relación o agotamiento del soluto durante el proceso de adsorción (Arias et al., 2009).

La isoterma de Henry tiene la siguiente forma:

$$a = kC_{eq} \quad (3.15)$$

Donde a es la cantidad de sustancia adsorbida en un gramo de adsorbente a la concentración de equilibrio C_{eq} y k es la constante de Henry.

Esta isoterma es de un carácter muy general que se cumplirá siempre que la fase adsorbida se comporte idealmente; es decir, se cumplirá en cualquier sistema adsorbato-adsorbente para concentraciones lo suficientemente bajas y desde el punto de vista teórico ofrece la posibilidad de validar otros modelos mucho más complejos, los cuales deben tender al modelo de Henry a bajas concentraciones o presiones (Sainz. Ariane, 2008; Silva Da Rocha, Iha, Faleiros, Corat, and Suárez-Iha, 1998).

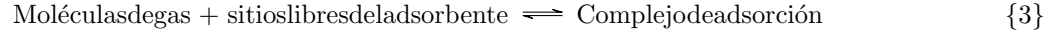
3.4.3. Modelo de Langmuir

Uno de los modelos que han tenido mayor impacto en el campo de las ciencias y que destaca en la interpretación de los fenómenos superficiales por su simpleza y fácil aplicación es el modelo de Langmuir, uno de los primeros modelos sustentados teórica y experimentalmente (Swenson and Stadie, 2019). El modelo se construye a partir de los siguientes postulados (Aguilar, 1985):

- La superficie del adsorbente es homogénea energéticamente; de esta forma todos los sitios tienen la misma probabilidad de ser ocupados
- No existe interacción entre las moléculas adsorbidas
- La adsorción termina cuando se han ocupado los espacios vacíos y se ha formado la monocapa

- Las moléculas adsorbidas no tienen capacidad de desplazarse sobre la superficie del adsorbente
- En unas condiciones dadas (P, T) se establece el equilibrio entre moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa o líquida.

Para llegar a la expresión matemática de la isoterma de Langmuir se examina, generalmente, el equilibrio químico (cuasiquímico) siguiente:



Con el cumplimiento de las suposiciones anteriores se tiene que la constante de equilibrio del proceso (K) se describe de la siguiente manera:

$$K = \frac{\alpha}{P\alpha_o} = \frac{\Theta}{P\Theta_o} \quad (3.16)$$

donde α_o y α son las concentraciones de los lugares libres y ocupados, respectivamente Θ_o y Θ son los centros libres (de cobertura) y de la cobertura de la superficie (centros ocupados), respectivamente. El número total de lugares libres en la superficie es igual a la suma de los centros libres y ocupados:

$$1 = \Theta_o + \Theta \quad (3.17)$$

Sustituyendo se obtiene:

$$K = \frac{\Theta}{P(1 - \Theta)} \quad (3.18)$$

de donde se obtiene:

$$\Theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad (3.19)$$

El grado de cobertura se puede expresar experimentalmente a través de la cantidad adsorbida " a ", quedando:

$$\Theta = \frac{a}{a_m} \quad (3.20)$$

Entonces

$$a = \frac{a_m KP}{1 + KP} \quad (3.21)$$

donde a_m es la cantidad de sustancia adsorbida correspondientemente a la cobertura compacta de la superficie y se le conoce como "capacidad de la monocapa". La ecuación linealizada queda de la siguiente manera:

$$\frac{C_{eq}}{a} = \frac{1}{a_m} C_{eq} + \frac{1}{K_L a_m} \quad (3.22)$$

donde C_{eq} es la concentración en el equilibrio y K_L es la constante de equilibrio para el modelo de Langmuir (Aguilar, 1985; López, 2015; Swenson and Stadie, 2019).

3.4.4. Modelo de Freundlich

El modelo propuesto por Erwin Finlay Freundlich es uno de los primeros modelos experimentales y actualmente de los más populares para describir el proceso de adsorción, principalmente cuando se trata de la adsorción de compuestos de naturaleza orgánica sobre carbón activado (Do, 1998).

La ecuación que describe el modelo tiene la siguiente forma:

$$a = K_f C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (3.23)$$

donde a es la cantidad adsorbida C_{eq} es la concentración de las especies adsorbidas y k_f es la constante de adsorción y n es un parámetro adimensional que describe la heterogeneidad del sistema, tanto k_f y n son parámetros usualmente dependientes de la temperatura. El parámetro n usualmente es mayor a la unidad; el aumento del valor de n describe un cambio en el comportamiento de la isoterma cambiando de una forma lineal cuando $n = 1$ a una forma no lineal cuando $n > 1$ (Roquerol, 2014).

La isoterma de Freundlich no puede ser utilizada para presiones o concentraciones muy altas debido a que a mayor concentración la cantidad adsorbida tiende al infinito, es por ello, que se utiliza para grados de cobertura moderados (Aguilar, 1985). También es conocido este modelo por describir un proceso de adsorción "irreversible" pues necesita que la cantidad adsorbida disminuya a una concentración extremadamente baja para que las moléculas adsorbidas puedan desprenderse del sitio y regresar al volumen del líquido.

La forma linealizada de la ecuación de Freundlich queda de la siguiente manera (Do, 1998; Rivas, 2014):

$$\log a = \log K + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq} \quad (3.24)$$

3.4.5. Modelo de Sips

Este modelo fue propuesto por Robert Sips en 1948 (Murillo, 2015) y representa una combinación de las isotermas de Langmuir y de Freundlich, siendo la idea principal dotar al modelo de Freundlich de un límite finito cuando la concentración fuese lo suficientemente alta; la diferencia con el modelo de Langmuir es la adición del parámetro n ; cuando $n = 1$ el modelo se simplifica y se transforma en la isoterma de Langmuir; si n fuera menor que 1, esta cooperación positiva no existe (Mestanza, 2012). Por tanto, puede definirse n como un parámetro de homogenización de la superficie; para eliminar la heterogeneidad en la adsorción que puede ser debida tanto a la superficie del adsorbente, como el adsorbato o ambos.

Este parámetro n suele ser mayor que la unidad, cuanto mayor es su valor, mayor es la heterogeneidad del sistema. Este modelo igual que el de Freundlich no se reduce a la ley de Henry para el límite de presión cero. La ecuación del modelo es:

$$a = \frac{q_{sat}(bC_e)^{\frac{1}{n}}}{1 + (bC_e)^{\frac{1}{n}}} \quad (3.25)$$

Donde a es la cantidad adsorbida, q_{sat} representa la capacidad máxima de adsorción, b es la afinidad de la adsorción y C_e es la cantidad adsorbida en el equilibrio, b y $\frac{1}{n}$ son dependientes de la temperatura y q_{sat} puede ser tomado como función o no de la misma (Do, 1998).

3.5. Modelos Cinéticos de Adsorción

Si bien el fenómeno de adsorción comprende la fijación de una molécula de soluto sobre la superficie de un adsorbente un factor importante para poder describir este proceso y para saber si es viable realizarlo o no es la cinética de adsorción. Entendiendo la cinética como la velocidad en que un grupo de moléculas que previamente hemos denominado como adsorbato se transfieren desde la fase fluida del sistema (líquido) hasta la superficie del adsorbente y se fijan en ella, este proceso depende de varios factores como las propiedades físicas y químicas del adsorbato así como las condiciones experimentales (Qiu y cols., 2009).

Transportar diferentes adsorbatos a través del volumen interno del adsorbente requiere de diferentes factores, el primero consiste en el efecto estérico que tienen las moléculas al adentrarse en el volumen interno; aquellas con tamaños más grandes tendrán un proceso de difusión más lento y se verán en la dificultad de no poder pasar o incluso de obstruir poros cuyo diámetro sea mucho menor a su tamaño. Otro de los factores involucrados es la selectividad y afinidad de adsorción; esta propiedad consiste en la afinidad que tienen los sitios activos del adsorbente sobre determinados adsorbatos, aquel adsorbato que sea más afín será removida más rápido del líquido (Castellan, 1987; Do, 1998).

A continuación, se muestran dos modelos que ayudan a describir la cinética de adsorción en sistemas Batch.

3.5.1. Modelo de Pseudo-Primer Orden(Lagergren)

En 1998 Lagergren presentó la primera ecuación de velocidad de adsorción de primer orden para describir los sistemas de adsorción en fase líquida basada en la capacidad de adsorción del sólido (Simonin, 2016a). Este tipo de ecuación de primer orden ha sido mejor designado como pseudo-primer orden ya que describe el cambio en la velocidad de adsorción según se va aumentando o disminuyendo la concentración del adsorbato. Es una de las ecuaciones más utilizadas para la adsorción de contaminantes como metales y colorantes en soluciones acuosas. La ecuación del modelo puede describirse como:

$$a_t = a_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.26)$$

Donde a_e es la cantidad de sustancia adsorbida en el equilibrio por unidad de masa del adsorbente (mgg^{-1}), a_t es la cantidad de sustancia adsorbida en un tiempo t y k_1 es la constante de velocidad de pseudo-primer orden (h^{-1}) y t es el tiempo de contacto (h).

Integrando la ecuación para las condiciones iniciales $t = 0$, $a_t = 0$ y finales $t = t$, $a_t = a_t$ se obtiene la siguiente ecuación lineal (Simonin, 2016):

$$\ln\left(1 - \frac{a_t}{a_e}\right) = -k_1 t \quad (3.27)$$

3.5.2. Modelo de Pseudo-Segundo Orden(Ho)

Este modelo (Qiu y cols., 2009) ha sido aplicado satisfactoriamente a la adsorción de metales, colorantes, aceites y sustancias orgánicas en soluciones acuosas, lo cual representa la quimisorción o adsorción química debida a la formación de enlaces químicos entre adsorbente y adsorbato en una monocapa en la superficie, pues este modelo define que la velocidad está controlada por la adsorción misma. Está basado en la capacidad de adsorción del sólido y se expresa como:

$$\frac{da_t}{dt} = k_2(a_e - a_t)^2 \quad (3.28)$$

Integrando la ecuación para las condiciones iniciales $t = 0$, $a_t = 0$ y finales $t = t$, $a_t = a_t$ se obtiene la siguiente ecuación lineal:

$$\frac{t}{a_t} = \frac{1}{k_2 a_e^2} + \frac{1}{a_e} t \quad (3.29)$$

Donde k_2 es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden ($gmg^{-1}h^{-1}$). Las constantes de velocidad del modelo de pseudo-segundo orden se emplean para calcular la velocidad de adsorción inicial (X_0):

$$X_0 = k_2 a_e^2 \quad (3.30)$$

Los mecanismos cinéticos de pseudo primer y segundo orden no identifican el mecanismo de difusión; por tanto; con el propósito de conocer cómo se realiza el proceso de difusión, se aplica el modelo de difusión de intrapartícula basado en la teoría propuesta por Weber y Morris, en el cual la cantidad de sustancia adsorbida es directamente proporcional al tiempo medio de adsorción ($t^{\frac{1}{2}}$). De acuerdo con esta teoría se tiene:

$$a = k_{di} t^{\frac{1}{2}} \quad (3.31)$$

Donde k_{di} es la constante de difusión intrapartícula. Si se grafica a_t vs $t^{\frac{1}{2}}$ y se obtiene una línea recta la cual pasa por el origen, entonces el proceso de adsorción es solamente controlado por la difusión intrapartícula (Ho, Ghai, Guo, Wang, and Hopper, 1998).

Capítulo 4

Desarrollo Experimental

4.1. Obtención de Cortezas

Se hizo la recolección de las cortezas de los diferentes arboles: Eucalipto (*Eucalyptus globulus*), Pino Ocote (*Pinus montezumae*), Encino (*Quercus rugosa*). Cada uno de los árboles fue recolectado dentro de la ciudad de Puebla o en comunidades cercanas a la ciudad (Tabla 4.1).

Cuadro 4.1: Arboles recolectados para la obtención de cortezas

Nombre Común	Nombre Científico	Ubicación
Eucalipto	<i>Eucalyptus globulus</i>	Ciudad Universitaria BUAP, Bosques de San Sebastián, Puebla
Pino Ocote	<i>Pinus montezumae</i>	San Pablo del Monto, Tlaxcala
Encino	<i>Quercus rugosa</i>	San Andrés Azumiatla, Puebla

Las cortezas obtenidas fueron tratadas de forma primera lavándolas para remover materia extraña, secándolas en la estufa para remover el exceso de humedad, consecutivamente se separó la corteza del resto de la madera y por último se trituro y se tamizó para tener un tamaño de partícula homogéneo ($< 0,841mm$). Hecho todo esto se almacenó la corteza tamizada dentro de botes contenedores para resguardarla hasta el momento de usarse.

4.2. Extracción de Taninos

Para determinar la manera más eficiente de obtener taninos se probaron dos métodos; extracción con hidróxido de sodio y extracción con agua-etanol en diferente proporción utilizando un equipo soxhlet (Seabra, Chim, Salgueiro, Braga, y de Sousa, 2018).

La extracción con hidróxido de sodio se realizó a diferentes intervalos de tiempo: 30 minutos, 1 hora y 3 horas; se prepararon soluciones molares de hidróxido de sodio a las siguientes concentraciones 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 M; como punto de partida y comparación se realizó también la extracción utilizando únicamente agua. Para dichas extracciones por cada 10 g de corteza de árbol se les agregaron 60 mL de la solución molar de hidróxido a la concentración correspondiente; dicha solución se llevó a 90 °C y se mantuvo el tiempo determinado del experimento, pasado ese tiempo se retiró de la parrilla y se separaron las fases, recuperando ambas; la líquida por contener los taninos y la sólida porque sería utilizada para pruebas posteriores de adsorción. Ambas fases se llevaron a la estufa y se dejaron secar a 60 °C, ya removida la humedad de las respectivas muestras se guardó la corteza residual en un recipiente y la que correspondía a la fase líquida se pesó para calcular el rendimiento.

La extracción con agua-etanol en equipo soxhlet también se realizó a diferentes lapsos de tiempo: 30 minutos, 1 hora y 3 horas; también como punto de comparación y partida se realizó la extracción de taninos utilizando solo agua y solo etanol respectivamente, las mezclas de etanol-agua fueron Etanol 10% -Agua 90%, Etanol

40 % -Agua 60 %, Etanol 60 % -Agua 40 % y Etanol 90 % -Agua 10 %. Para las extracciones por cada 10 g de muestra se utilizaron 60 mL de solvente; la temperatura de extracción corresponde al punto de ebullición del agua. Terminado el tiempo de extracción se recuperó la corteza del cartucho y se llevó a la estufa para su secado, la fase líquida también se llevó a la estufa a 60 °C, cuando estuvo completamente seca se pesó para calcular rendimiento y se guardó en un recipiente hasta el momento de usarse.

4.3. Policondensación de Taninos

Para la reacción de policondensación se utilizaron los taninos obtenidos por el método de extracción con NaOH (se observará en la discusión que el porcentaje de taninos obtenidos por este método es mayor que el método soxhlet); se llevó a cabo el procedimiento descrito por Nakano (Nakano, Takeshita, and Tsutsumi, 2001) que dicta que por cada 5 g de extracto tánico se han de añadir 30 mL de agua, 32 mL de una solución de Hidróxido de sodio 0.125 M y una cantidad variable de formaldehído, para este experimento se utilizaron 1.5 mL de formaldehído por gramo de extracto tánico. La reacción se llevó a cabo en reflujo por 8 horas a 90° C y al término de este tiempo el producto se llevó a la estufa para eliminar la humedad. Ya seco el tanigel se lavó con una solución de Ácido Nítrico 0.1 M y seguido se realizaron lavados con agua para eliminar posibles sustancias sin reaccionar, se llevó a la estufa para secar nuevamente, se trituró y se almacenó para su uso posterior.

4.4. Caracterización Espectroscópica

Se realizó la caracterización de las cortezas de pino, encino y eucalipto, los extractos y los geles obtenidos de los extractos por espectroscopía FT-IR y DRX. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un Espectrofotómetro FT-IR modelo Scimitar con el software Digilab Merlin 3.3, cada muestra se midió pesando 1 mg de esta en 100 mg de KBr.

La Difracción de rayos X se realizó con un difractor D2 Phaser Bruker con una fuente de Cu ($\lambda = 1,5408\text{\AA}$), se empleó una rejilla de 6 mm en la óptica primaria, en tanto que en el detector SSD 160 se empleó una apertura de 1°. El barrido en 2θ se realizó de 5 a 60°, con tamaño y tiempo de paso de 0.2° y 1s, respectivamente.

4.5. Determinación de Punto de Carga Cero

En diferentes viales se colocaron 10 mg de cada una de los tanigeles obtenidos y las cortezas, se les agregó a cada uno de los viales 10 mL de una solución de NaCl 0.1 M cuyo pH se ajustó desde el 2 hasta las 12 unidades con soluciones de NaOH 0.1 M y HCl 0.1 M. Las muestras se mantuvieron en agitación por un periodo de 72 horas y se midió el pH resultante en un potenciómetro Conductronic pH-120.

4.6. Cinéticas de Adsorción

Para determinar el tiempo de equilibrio en los procesos de adsorción de los colorantes AR151 y AB113 se realizaron curvas cinéticas con los tanigeles de la siguiente forma: en tubos de 50 mL se colocaron 10 mg del adsorbente seleccionado y se les añadió una solución de 100 ppm del adsorbible correspondiente a las temperaturas de 298 y 303 K; se fueron tomando alícuotas desde el tiempo 0 hasta las 168 horas para construir la curva. Los datos obtenidos fueron ajustados a los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden además del modelo de difusión intrapartícula.

Para las cinéticas del DNP y TCP se colocaron 10 mg del tanigel en 25 mL de la solución correspondiente a diferentes concentraciones (10, 25, 50, 75, 100, 150, 200 y 250 ppm) y se tomaron alícuotas a diferentes tiempos desde los 10 minutos hasta las 24 horas; los datos se ajustaron a los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden.

4.7. Isotermas de Adsorción

Conocido el tiempo de equilibrio de cada uno de los adsorbibles (Colorantes AB113 y AR151, DNP y TCP) con los respectivos adsorbentes se realizó la isoterma de adsorción.

En tubos de 50 mL se colocaron 10 mg de cada uno de los adsorbentes y se añadió una solución del adsorbible correspondiente a diferentes concentraciones: 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 ppm. Las isotermas de colorantes se realizaron a dos temperaturas, 298 y 303 K mientras que las de fenoles se realizaron a 303 K; para cuantificar la cantidad de sustancia adsorbida se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Genesis 20, determinando la absorbancia en función de la onda máxima de cada sustancia. Las isotermas de adsorción fueron ajustadas a los modelos de Henry, Freundlich, Langmuir y Sips.

Capítulo 5

Resultados y Conclusiones

5.1. Obtención de Cortezas y Extracción de Taninos

Una vez realizadas las extracciones de taninos por los diferentes métodos podemos observar los resultados en las siguientes figuras. Lo primero que vale la pena destacar de los resultados es la diferencia en los porcentajes de extracción que dan ambos métodos.

Las figuras 5.1 y 5.2 muestran un porcentaje de recuperación del 4% al 49% esto no sucede con el soxhlet cuyo porcentaje de recuperación se encuentra entre el 1% y el 16%. Esto se debe principalmente a la naturaleza de los taninos; para ello, hay que recordar que tenemos dos clases de taninos, los hidrosolubles y los condensables; los hidrosolubles son los primeros taninos que nosotros podremos extraer de las muestras dado a que solo necesitan agua para poder liberarse de las fibras de la planta, en el caso de los taninos condensables necesitan de una base fuerte como lo fue el hidróxido de sodio para romper los enlaces de tipo ester que los mantienen unidos en consecuencia tienen masas moleculares altas y dificultan que las moléculas de agua puedan solubilizarlos a pesar de que sean compuestos polares. A medida que se va dando la ruptura de los enlaces ester los taninos condensados se van liberando y pueden ahora sí ser solubilizados por el agua y recuperados posteriormente (Schofield, Mbugua, y Pell, 2001).

Otro de los puntos que debemos discutir es el tiempo de extracción necesario para obtener los taninos, sabemos que para determinar el tiempo de extracción de las muestras necesitamos considerar etapas importantes del proceso; la primera se considera la fase rápida de extracción donde saldrán aquellos taninos que se encuentren en la superficie de la materia prima, el segundo punto corresponde al punto de equilibrio donde la cantidad de taninos obtenidos entra a una relación de equilibrio con el tiempo de extracción y el tercer punto corresponde al punto de saturación donde si se alcanza podrían ocurrir dos eventos posibles. El primer evento corresponde a la degradación de los taninos pues estos se podrían ver afectados por la temperatura y la interacción con los solventes; y el segundo evento que se presentaría sería la extracción de subproductos, aunque la presencia de estos no necesariamente resultan perjudiciales para el proceso de polimerización de los taninos.

En la figura 5.1 y 5.2 observamos que a mayor tiempo de extracción aumenta la cantidad de taninos obtenidos, esto es debido a que entre de 30 minutos a 60 minutos damos mucho más oportunidad al solvente para que pueda penetrar en el interior de las fibras de la corteza permitiendo liberar el contenido y si lo sumamos la digestión alcalina del hidroxido de sodio podemos observar que en efecto a mayor concentración de hidroxido de sodio y mayor tiempo de extracción es más alto el porcentaje de extracto tánido obtenido; es importante mencionar que para determinar la cantidad de taninos obtenidos se pesó la masa final después de la extracción.

En lo que respecta a la extracción soxhlet podemos observar que 30 minutos no alcanzan para que se alcance el primer ciclo de extracción por eso si observamos la figura 5.3 observamos que todas las extracciones a los 30 minutos se encuentran en 0% de recuperación, esto se debe a que el solvente tiene que hacer progresivamente la ruptura de todas las fibras de las muestras y por ello es el paso más lento de toda la extracción; si observamos los porcentajes de extracción entre los minutos 60 y 90 podremos ver que hay diferencia entre la cantidad de taninos obtenidos, una de las ventajas del método de extracción soxhlet es que al tener la muestra concentrada en el solvente que a medida que calienta se evapora protege a los taninos de la degradación así

que es un método mucho menos agresivo con los taninos, sin embargo; hay que mencionar de nuevo que estos taninos en su mayoría son taninos hidrolizables y estos no son de nuestro principal interés para la elaboración de las tanieles, aunque mezclandolos con taninos condensados sí que pueden colaborar en la modificación de las propiedades de las tanieles.

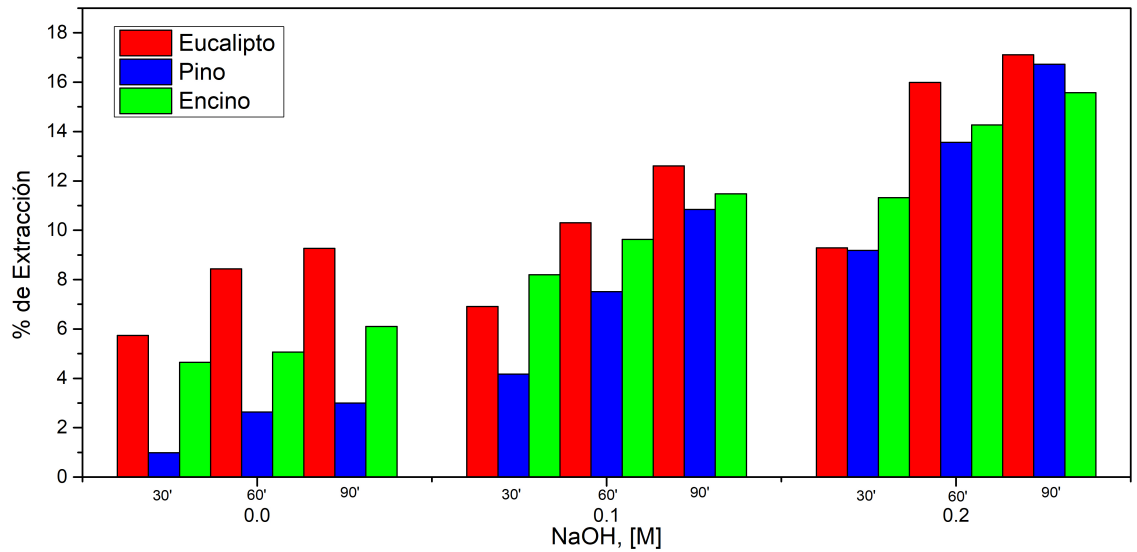


Figura 5.1: Porcentaje obtenido de Extracto Tánico por cada 10 g de Corteza de Arbol e Hidróxido de Sodio a Diferentes Tiempos

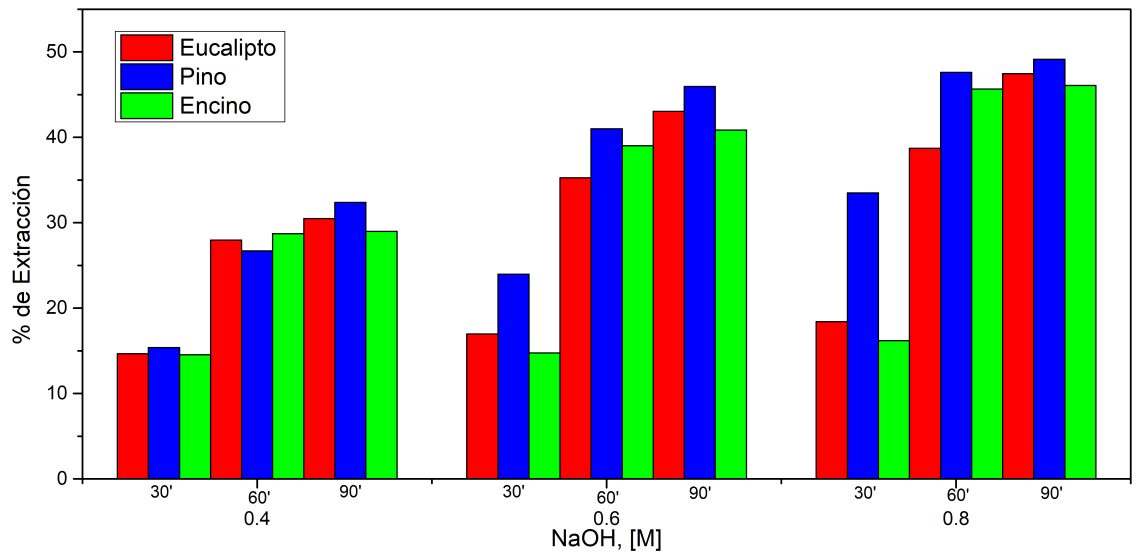


Figura 5.2: Porcentaje obtenido de Extracto Tánico por cada 10 g de Corteza de Arbol e Hidróxido de Sodio a Diferentes Tiempos

Uno de los puntos que nos falta por discutir es la diferencia en el porcentaje de taninos obtenidos de acuerdo al tipo de muestra; si observamos nuevamente las figuras 5.1 y 5.2 veremos que a concentraciones de bajas de hidroxido el porcentaje más alto de taninos recuperado corresponde al eucalipto lo que sugiere que estos se encuentran más en la superficie de la corteza o que no se encuentran condensados en un número grande de unidades o incluso que no están ligados a otros compuestos como la celulosa o la lignina, el caso contrario sucede para los taninos obtenidos del pino, que a mayor concentración de hidroxido de sodio el porcentaje de taninos recuperados aumenta significativamente, ahora en el caso del encino se mantiene igual en un aumento en el porcentaje de recuperación a medida que aumenta el tiempo y la concentración aunque no llega a superar a las maderas anteriores. De acuerdo a lo que habíamos visto anteriormente si solo consideramos la fase rápida de extracción los porcentajes que se pueden obtener oscilan entre un 6 % y un 30 % variando esto por la cantidad de hidroxido, si aumentamos el tiempo podemos ver que los porcentajes varían de un 10 % a un 45 %; para poder determinar el punto de saturación de obtención de taninos habría que realizar intervalos más pequeños e incluso ampliar el rango de tiempo de extracción, sin embargo, eso podría quedar para futuros experimentos.

En el caso de la extracción por soxhlet aquí vemos que el porcentaje de taninos obtenido cambia por la relación existente entre el agua y el etanol; lo primero que podemos observar es que si únicamente se utiliza agua como solvente, funciona para obtener taninos de eucalipto y encino, sin embargo; en el caso del pino la obtención es mínima. Con respecto a la extracción con etanol puro podemos observar que a los 90 minutos funciona mucho mejor para el eucalipto y el pino; ahora en lo referente a las mezclas de taninos podemos ver que quien se ve mucho más favorecido es el pino en la relación etanol-agua 10-90 % dando un aumento de casi el doble de recuperación de taninos comparadas a las demás muestras en sus diferentes tiempos; hay que hacer notar que a medida de que se aumenta la concentración de etanol en la mezcla este porcentaje de recuperación va disminuyendo hasta casi alcanzar al etanol puro; para el eucalipto cambia porque se ve favorecido con un aumento en el porcentaje de alcohol en la mezcla y para el encino podemos observar que la diferencia más grande existente entre el porcentaje de recuperación no depende de las proporciones de la mezcla de extracción sino del tiempo de extracción.

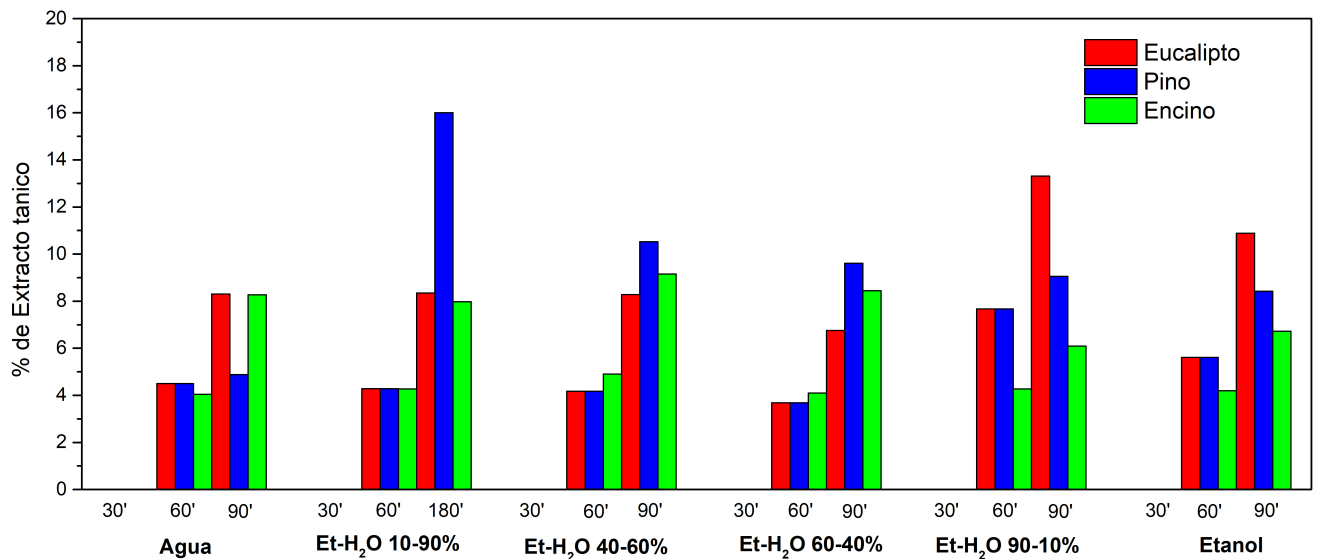


Figura 5.3: Porcentaje obtenido de Extracto Tánico por cada 10 g de Corteza de Arbol por método Soxhlet a Diferentes Tiempos y diferentes concentraciones de etanol

5.2. Policondensación de Taninos

La polimerización de los taninos es una de las partes más importantes para la realización de este trabajo pues fueron los agentes adsorbentes; para su polimerización se tomaron los taninos obtenidos a partir de la extracción con hidroxido de sodio, ya que como se mostró en el método la polimerización de los taninos se da en medio básico.

Hay que mencionar aquí que la concentración de hidroxido de sodio a bajas concentraciones no tiene un impacto directo sobre la polimerización de los taninos y a medida de que el hidróxido aumenta favorece la desprotonación de los componentes hidroxilo del formaldehído en lugar de los hidroxilos de los taninos lo que conlleva a una deslocalización de los electrones y por tanto dificulta la polimerización. Ya contemplado que no se tenga un exceso de hidroxido se obtuvo un tanigel pseudoplástico, cuya característica es que mientras se mantenga caliente se comporta como un pseudoplástico (figura 5.4) que puede ser moldeado si así se desea y una vez que se atempere se vuelve enteramente rígido.



Figura 5.4: tanigels Poliméricas recién sacadas de la estufa

Ya enteramente rígido el color y la textura que toma es similar a la baquelita, aunque solo en apariencia pues no comparte sus propiedades físicas; a diferencia de la baquelita que es resistente los tanigels son quebradizos con facilidad; (figura 5.5) esta característica favorece su trituración a tamaños de partícula pequeños para favorecer el aumento de su superficie y hacerlo funcionar mejor como un adsorbente.

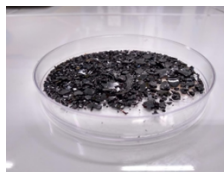


Figura 5.5: tanigels Poliméricas recién sacadas semitrituradas

Como se puede observar en la figura 5.6 ya triturado y listo para funcionar como sorbente podemos ver que tenemos microfragmentos de la tanigel, es decir, no pierde sus propiedades tras una acción mecánica y tampoco se desintegran los fragmentos de tanigel tras los lavados necesarios con ácido nítrico para eliminar el exceso de hidróxido tras su fabricación.

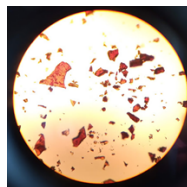


Figura 5.6: tanigels trituradas vista en microscopio; aumento 400X

5.3. Caracterización Espectroscópica

Mediante la espectroscopía de infrarrojo fue posible determinar los grupos funcionales presentes en cada una de las muestras según fuera cortezas, extractos y los tanigeles recién elaboradas. Una de las primeras advertencias que hacemos al lector es que en los espectros no se observa la identidad de un solo compuesto que se haya conservado a través de todo el proceso sino de la combinación de muchos de ellos contenidos en cada una de las cortezas; por tanto habrá que mencionar que los grupos correspondientes a cada una de las vibraciones pertenece a una familia o grupo de compuestos contenidos siendo los principales polifenoles en los cuales entran los taninos y los compuestos lignocelulósicos.

Comenzando el análisis de las cortezas (figura 5.7 de manera general podemos observar que las bandas más pronunciadas en cada una de las muestras se conservan en cada una de las muestras donde la principal característica es el cambio de intensidad, esto derivada a que pertenecen a especies vegetales diferentes. La primera banda que se puede observar es la cercana a 3400 cm^{-1} que corresponde a grupos hidroxilo; lo que sugiere la presencia de agua en la muestra y la segunda la presencia de compuestos ricos en $-\text{OH}$ como podrían ser alcoholes, fenoles y ácidos carboxílicos. Las bandas correspondientes a los 2900 cm^{-1} corresponden a los estiramientos C-H de grupos metileno y metilo presentes en muchos taninos y componentes lignocelulósicos. La siguiente banda de interés corresponde a la región de 1700 cm^{-1} que aunque siendo débil representa el estiramiento de un $\text{C}=\text{O}$ típico de los ácidos carboxílicos, cetonas y aldehídos y más cercanos a 1600 cm^{-1} las vibraciones observadas corresponden al estiramiento $\text{C}=\text{C}$ lo que evidencia la existencia de grupos aromáticos siendo los más probables compuestos fenólicos y la banda correspondiente a 1100 cm^{-1} representa el estiramiento $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ en ésteres, los cuales están presentes en el heteroátomo de los taninos, la celulosa y la hemicelulosa. El análisis de la gráfica de espectroscopía IR de las cortezas de Eucalipto, Pino y Encino revela la presencia de varios grupos funcionales clave, incluyendo grupos hidroxilo, metilo, metileno, carbonilo, aromáticos y éteres. Estos hallazgos son consistentes con la composición esperada de las cortezas, que incluyen compuestos fenólicos como los taninos y componentes lignocelulósicos.

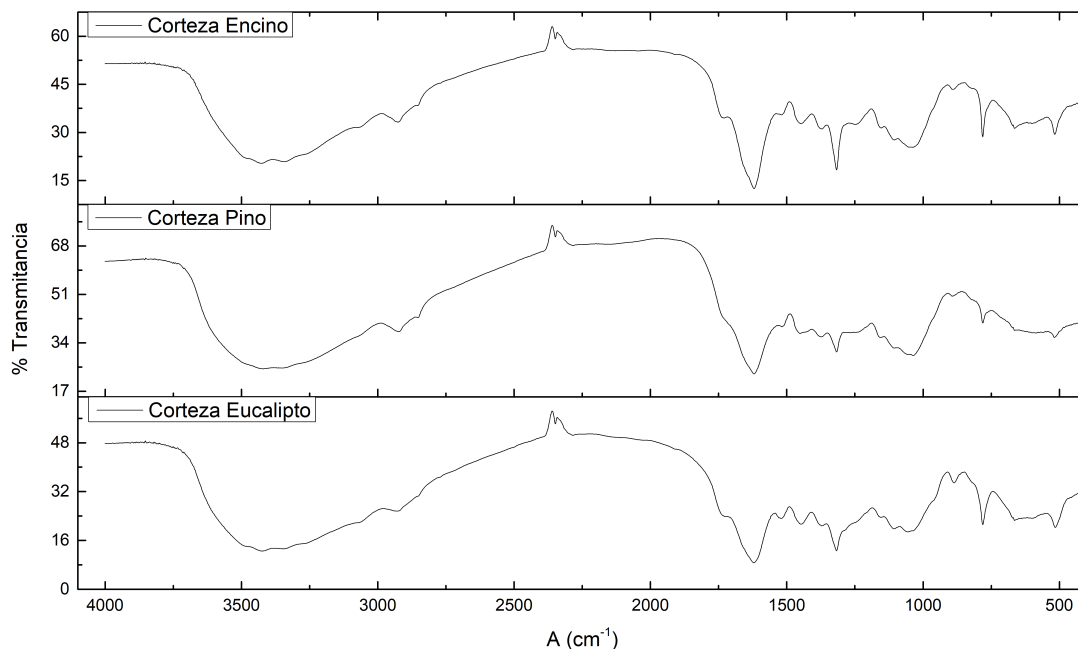


Figura 5.7: Espectro de Infrarrojo de las Cortezas de Arboles

Si comparamos los espectros de los extractos y los de las cortezas (figuras 5.7 y 5.8) podremos observar la conservación de los grupos funcionales que anteriormente se discutieron; esto es un indicio favorable de que

tras la extracción se obtuvieron los compuestos que se identificaron en las cortezas.

Observando las gráficas de los extractos y los grupos principales que son hidroxilos, metilo y metileno, carbonilo, aromáticos y éteres podemos inferir que los compuestos de los que hablamos pertenecen a la familia de los polifenoles, principalmente taninos; uno de los puntos importantes es que se pudieron obtener sin la degradación de sus estructuras y posteriormente en la polimerización podemos evidenciar que tras la polimerización siguen conservando su funcionalidad, lo que evidencia la buena recuperación de los taninos con nuestro proceso de extracción propuesto.

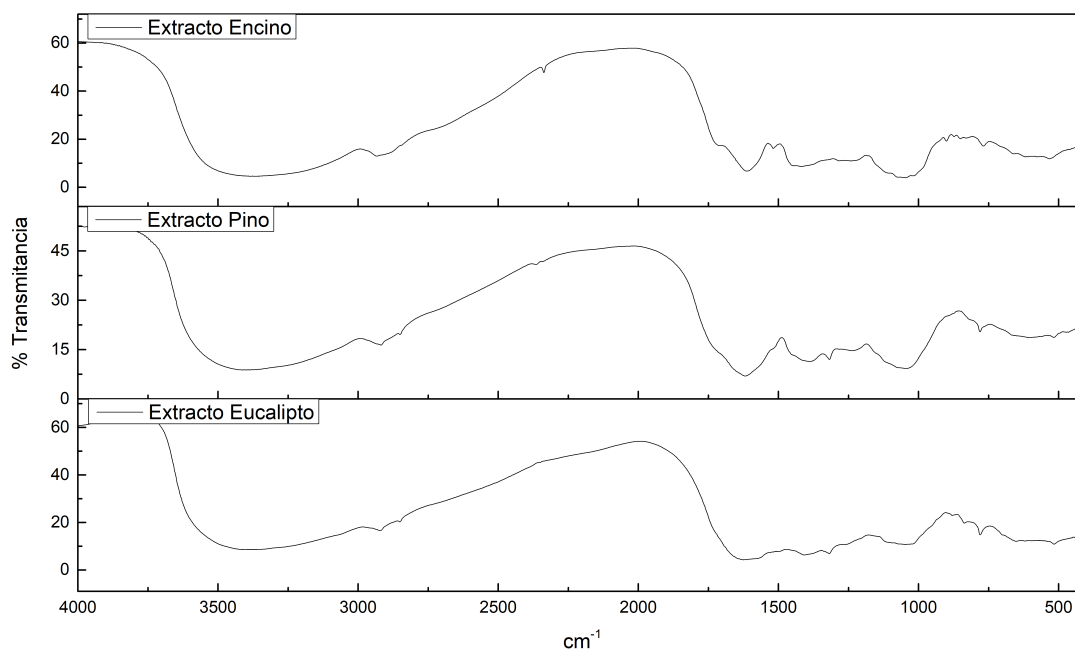


Figura 5.8: Espectro de Infrarrojo de los Extractos de Cortezas

Las gráficas de los espectros de infrarrojo de los tanigeles 5.9 lo primero que nos muestran son los grupos clave que se conservan después de la polimerización de los taninos, lo más destacable en cada una de los tanigeles es la disminución de la intensidad de la banda de los grupos hidroxilo, esto por una por una reacción cruzada con otros grupos tras la polimerización, seguimos observando la presencia de los grupos metil y metileno, los grupos carbonilo, los aromáticos y en 1100 cm^{-1} podemos observar que la banda más prominente después de los grupos hidroxilo es la de los enlaces de tipo eter ($C - O - C$), esto se debe a que la unión de los taninos condensados se hace como se mencionó anteriormente por enlaces de tipo eter; entonces es de esperarse que resalten por el aumento en la cantidad de estos enlaces tras la polimerización de los tanigeles.

Entre las diferencias observables de cada una de las especies que se utilizaron para realizarlos tanigeles podemos observar que el encino tiene mayor intensidad frente al pino y eucalipto en la presencia de grupos hidroxilos (banda en 3400 cm^{-1}), siendo el eucalipto el que posee la menor intensidad de todas las muestras. En lo que respecta a la banda en 2900 cm^{-1} que refiere a los enlaces metil-metileno podemos observar que el eucalipto es quien presenta la menor intensidad, lo que sugiere que a diferencia de pino y encino los tanigeles que tienen menos regiones de carácter alifático, siendo el tanigel de pino el que contiene más regiones de este tipo.

En la banda cercana a 1700 cm^{-1} podemos observar que la presencia de los grupos de tipo carbonilo es similar en cada una de las muestras, no existiendo una diferencia destacable en algún tanigel y lo que respecta a las regiones de $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a los anillos aromáticos en el pino la banda es mucho más intensa que en las demás, lo que sugiere que hay muchos más anillos que en las demás tanigeles.

Aunque podemos observar que existe la conservación de los grupos funcionales desde las cortezas pasando por la extracción, hasta la formación de los tanigeles debemos decir que existen variaciones en la proporción de estos grupos en cada una de las muestras lo que nos indica un cambio en las propiedades de adsorción en cada una de las tanigeles elaboradas.

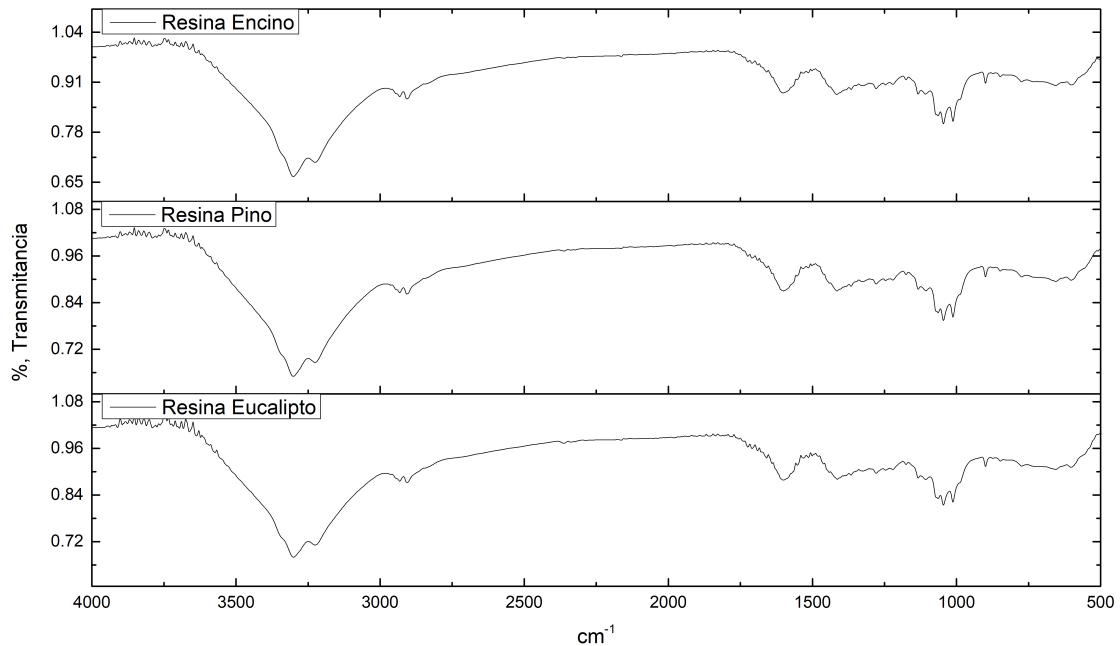


Figura 5.9: Espectro de Infrarrojo de los tanigeles Poliméricos

5.4. Difracción de Rayos X

Como podemos observar en la figura 5.10 se muestran los difractogramas obtenidos por DRX, la característica que comparten cada una de los tanigeles es una estructura amorfa. Comenzando la discusión con el eucalipto podemos ver que la intensidad máxima de la muestra a los 20 grados (2θ) lo que sugiere que en la estructura de la tanigel tiene regiones semicristalinas o componentes cristalinos dentro de su estructura y como se puede observar a medida que el ángulo aumenta la intensidad disminuye; esto se debe a que la mayoría de la estructura tiene una naturaleza amorfa o predominantemente desordenada a ángulos mayores. En el caso del Pino observamos que el punto máximo de intensidad se encuentra igual alrededor de los 20°, sin embargo, se encuentra mucho menos definido que la tanigel de Eucalipto o el Encino lo que indica que tiene muchas menos regiones semicristalinas que las otras dos tanigels; ahora de la misma forma que las mismas tanigels vemos una disminución de la intensidad a medida que el ángulo aumenta por lo que posee una estructura amorfa y desordenada. En el caso del encino el punto máximo de intensidad también se encuentra en los 20° por lo que comparte las mismas propiedades que las otras tanigels.

En general podemos observar que en las tres tanigels la mayoría de la estructura es amorfa y desordenada; sin embargo en su interior presenta regiones semicristalinas que de acuerdo por la intensidad de las bandas solo varía en el porcentaje en que se encuentra.

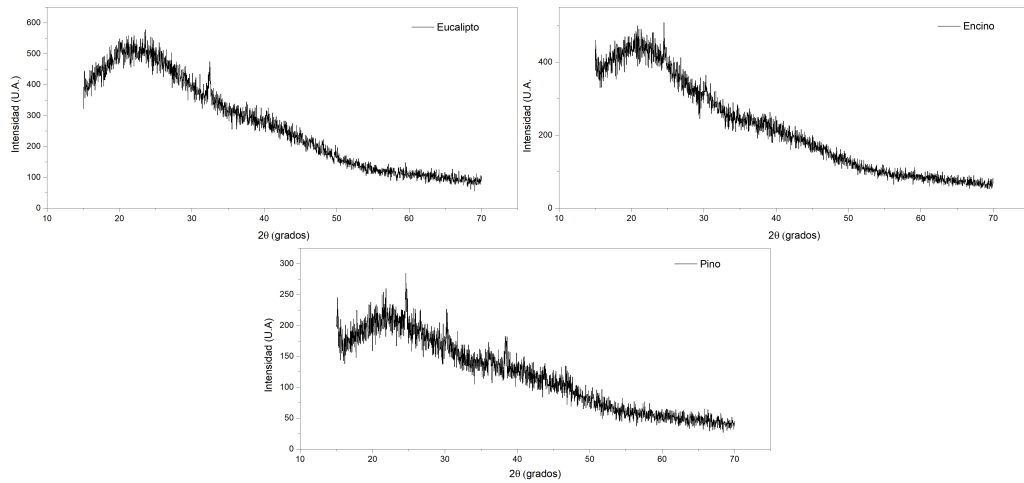


Figura 5.10: Difractogramas de los tanigales poliméricos de Eucalypto, Pino y Encino

5.5. Determinación de Punto de Carga Cero

La primera figura que se presenta (fig 5.11) corresponde a las gráficas del punto de carga cero de los tres tanigels, para la determinación de este punto se grafica como eje de las abscisas el pH inicial y en el eje de las ordenadas el pH final, ya realizada la gráfica se traza una línea recta. El punto donde la línea recta cruza con la gráfica del pH de las muestras nos indica el pH exacto al cual las concentraciones de H^+ y OH^- sobre las superficies del material se encuentran en misma cantidad, así que la carga superficial es cero. Nuevamente observando la figura 5.11 podemos ver que el punto de carga cero de los tres tanigels se encuentra entre los pH de 7.2 y 7.4.

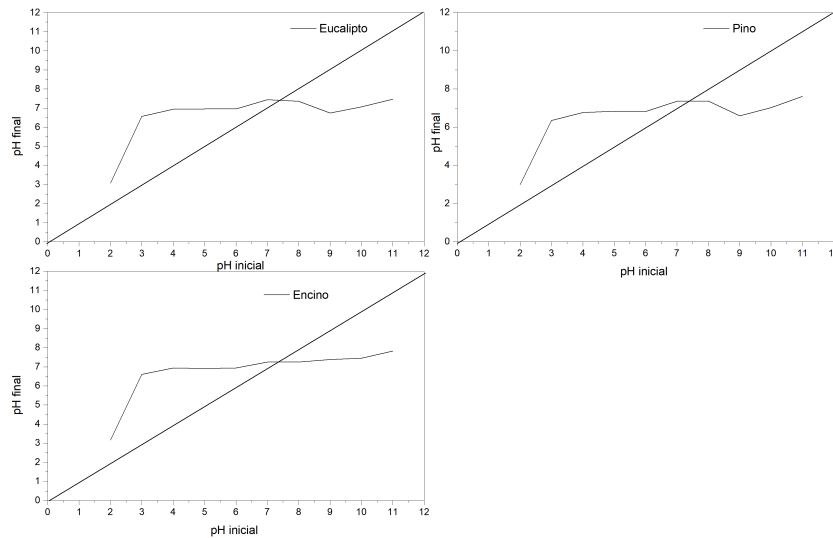


Figura 5.11: Determinación del Punto de Carga Cero de los tanigels de Eucalypto, Pino y Encino

La figura 5.12 muestra la carga superficial de los tanigeles en función del pH del medio; según se puede observar, los tres tanigeles tienen el mismo comportamiento; existe una disminución del potencial a valores de pH muy bajos y a medida de que el pH aumenta el potencial lo hace y se estabiliza alrededor del pH de 4; a partir de ese pH la carga superficial es neutra hasta llegar al pH de 10; después del pH de 10 aumenta la carga.

Una de las ventajas de tener este intervalo tan amplio de carga superficial neutra en los materiales es la estabilidad que esta propiedad aporta; que los tanigeles se mantengan neutros le aporta la capacidad de sorber compuestos de naturaleza ácida o básica sin verse afectada la sorción por el pH.

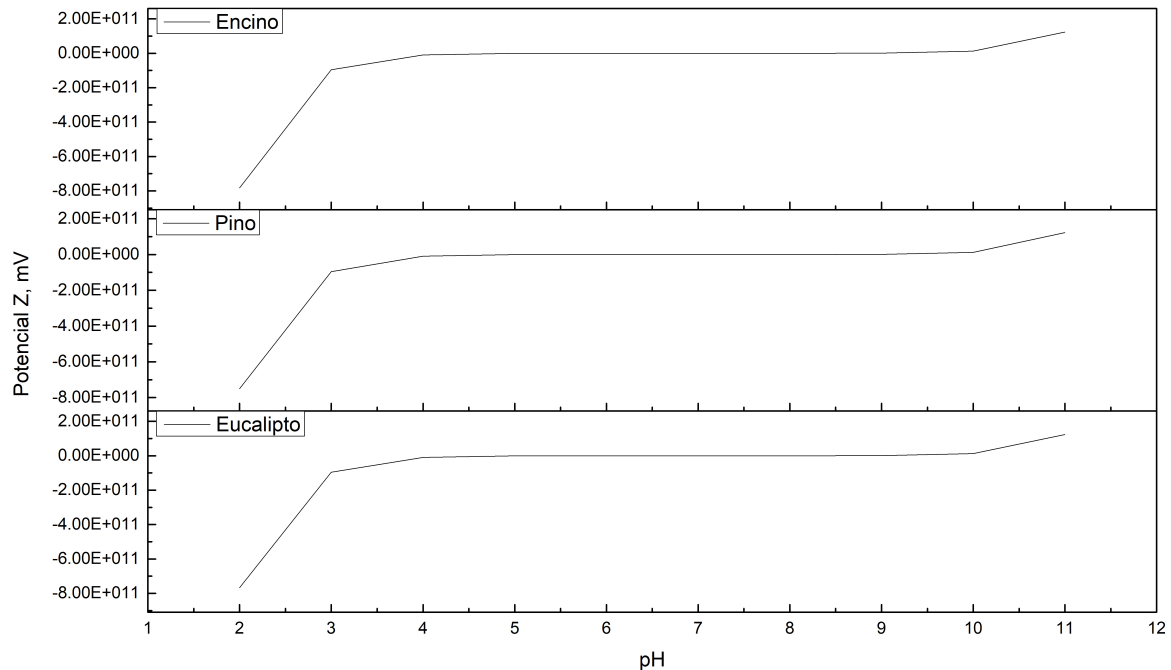


Figura 5.12: Determinación de la carga superficial de los tanigeles de Eucalipto, Pino y Encino

5.6. Isotermas de Adsorción

5.6.1. Isotermas de AB113

A partir de este apartado se comienza con la discusión de las isotermas de adsorción de los diferentes compuestos evaluados, el primero que se presenta para realizar la discusión es el colorante AB113 y en las figuras 5.13 y 5.14 se muestran los resultados obtenidos del proceso de adsorción así como los ajustes realizados de los diferentes modelos de adsorción (Langmuir, Freundlich y Sips); comenzando con la figura 5.13 se puede observar que la adsorción con el tanigel de eucalipto tiene una isoterma de tipo L que está representada por una gráfica convexa hacia arriba dado que a altas concentraciones de adsorbato se ha llegado a la saturación de los sitios de adsorción y se ha detenido, este punto de saturación es mejor conocido como monocapa de adsorción; en el caso de la isoterma de pino se puede apreciar una forma sigmoideal que la colocaría en las isotermas de tipo S, aunque fácilmente podría confundirse con una isoterma de tipo C ya que los ajustes de Langmuir y Freundlich parecen ajustar a una isoterma tipo C, sin embargo; el modelo de Sips logra mostrar una isoterma sigmoidea y en la tabla 5.1 se puede observar que es el modelo que ajusta mejor. Para la isoterma con el tanigel de encino se puede apreciar una isoterma también de tipo S que lo confirma el ajuste del modelo de Sips; en el caso de Langmuir y Freundlich toman más un ajuste similar a una isoterma de tipo L; ahora una de las características importantes de resaltar es que los tres ajustes suponen que el tanigel de

encino a concentraciones altas tiene una mayor capacidad de adsorción que la reportada experimentalmente. De las tres tanigels evaluadas a 20 °C es la tanigel de pino quien tiene mayor capacidad de adsorción que el eucalipto y el encino y si observamos la figura 5.14 podemos ver que a 25°C el pino tiene la capacidad más alta de adsorción para este colorante; de igual forma se puede observar que al aumentar la temperatura no hay un aumento significativo en capacidad de adsorción de los tanigels; lo que puede deberse a diferentes factores como un proceso exotérmico de adsorción donde el aumento de la temperatura liberada podría inducir levemente a una desorción del compuesto; aunque para asegurar este punto se necesitarían de análisis termodinámicos del proceso de adsorción.

En cuanto a las formas de las isotermas de la figura 5.14 se puede observar que también a 25°C la adsorción con la tanigel de eucalipto mantiene una forma de tipo L; siendo el modelo de Langmuir y de Sips quienes mejor ajustan con una diferencia de 0.001 seguido del modelo de Freundlich; para el caso de la adsorción con tanigel de pino la isoterma atenúa su forma de S para parecerse más a una isoterma de tipo C. El modelo que mejor ajusta para la adsorción con esta tanigel es el modelo de Freundlich que supone que la adsorción es buena tanto a bajas como altas concentraciones.

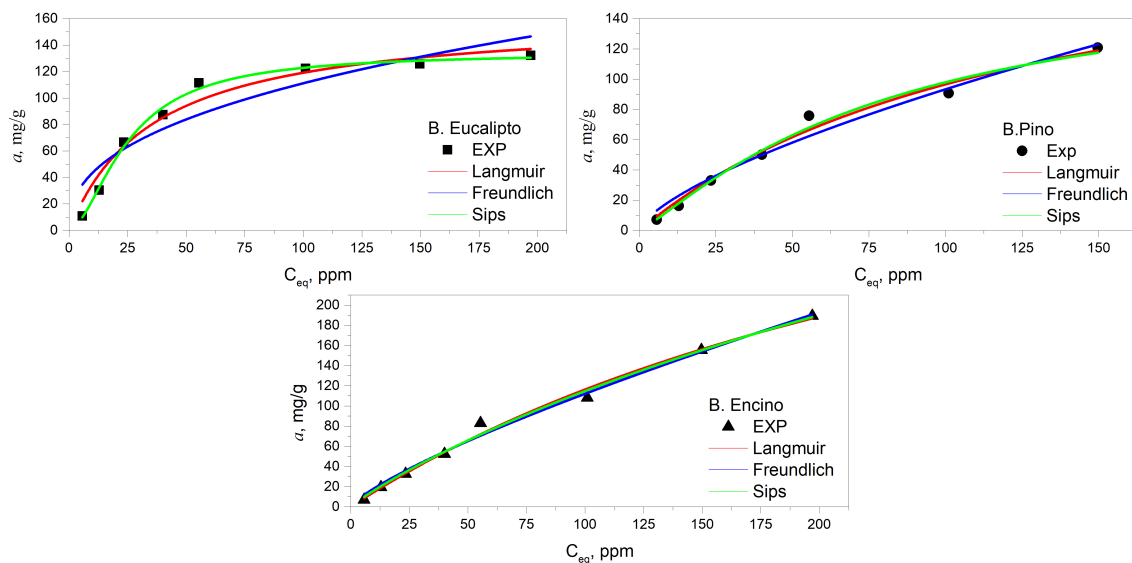


Figura 5.13: Isotermas de Adsorción del Colorante AB113 a 20 °C

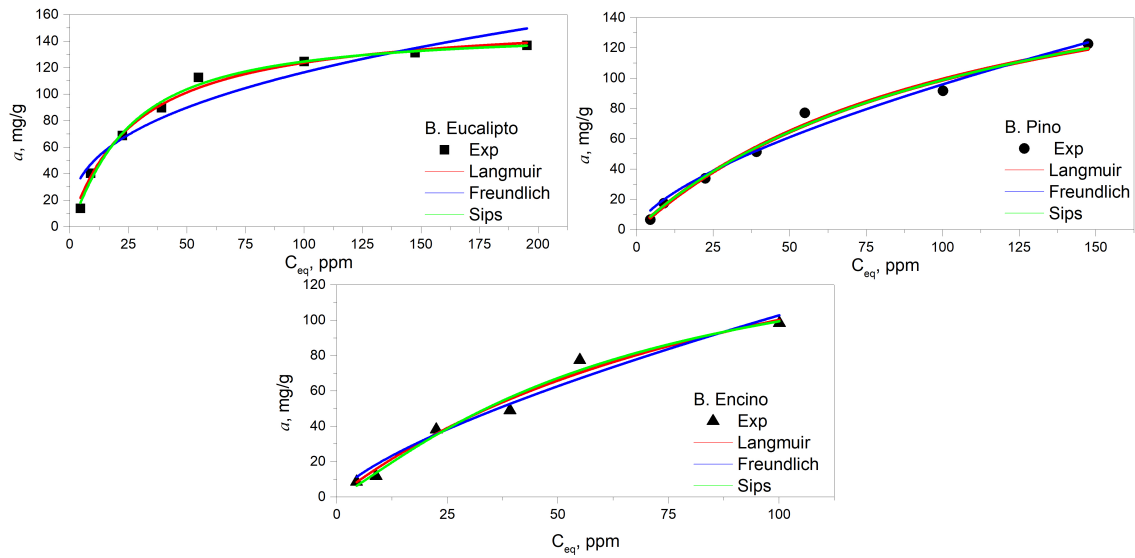


Figura 5.14: Isotermas de Adsorción del Colorante AB113 a 25°C

Cuadro 5.1: Parámetros de equilibrio de las Isotermas de Adsorción con los modelos de Langmuir (calculado con la ec. 3.22), Freundlich (calculado con la ec. 3.24) y el modelo de Sips (calculado con la ec. 3.25) del colorante AB113 con los tanieles de Eucalipto, Pino y Encino a 20°C y 25°C

Parámetro	20°C	-	-	25°C	-	-
Langmuir	Eucalipto	Pino	Encino	Eucalipto	Pino	Encino
$a_m, mg/g$	162	291	243	159	256	249
$k_L, m/g$	2.7×10^{-2}	4.2×10^{-4}	8.0×10^{-3}	3.5×10^{-2}	2.0×10^{-4}	8.0×10^{-3}
R^2	0.959	0.982	0.883	0.988	0.964	0.863
Freundlich	-	-	-	-	-	-
$C_{eq}, mg/g$	132	189	142	137	299	142
$k_f, m/g$	17.0	1.22	5.63	20.8	0.651	5.68
n	2.46	1.01	1.59	2.67	0.890	1.58
R^2	0.846	0.981	0.822	0.898	0.971	0.801
Sips	-	-	-	-	-	-
$q_e, mg/g$	147	152	190	156	270	172
$k_s, m/g$	7.4×10^{-1}	6.1×10^{-3}	2.7×10^{-1}	6.5×10^{-2}	3.0×10^{-3}	4.5×10^{-1}
n	14.4	1.57	14.0	1.48	1.57	26.1
R^2	0.988	0.986	0.906	0.989	0.969	0.888

5.6.2. Isotermas de AR151

Para la adsorción del colorante AR151 se presentan las figuras 5.15 y 5.16 donde se pueden apreciar las isotermas a dos temperaturas diferentes (20°C y 25°C). Comenzando por la figura 5.15 se puede notar que los datos experimentales de las isotermas de Eucalipto y Encino corresponden a isotermas de tipo S, en el caso de la isoterma de encino corresponde mejor a una forma tipo L, sin embargo podemos apreciar que existe una disminución de la adsorción entre las 50 y 75 ppm aunque posteriormente vuelve a elevarse la cantidad de colorante adsorbida; para la adsorción con la tanigel de eucalipto se puede notar que el modelo de Langmuir y Freundlich son muy similares de acuerdo a su comportamiento, sin embargo, no son capaces de ajustar correctamente a los datos experimentales, en cambio es el modelo de Sips quien mejor se ajusta. Para la adsorción de pino se también existe una buena similitud entre langmuir y freundlich que suponen que

la adsorción se comporta como una línea recta y el modelo de Sips si logra seguir la forma sigmoidea de las isoterma; en el caso del encino los modelos que ajustan de manera más similar son Langmuir y Sips, siendo en este caso el mejor ajuste la isoterma de Freundlich; esto nos estaría indicando que el colorante se dispone de manera heterogénea sobre la superficie de la tanigel ya que los sitios activos tendrían diferentes energías de unión lo que daría una unión sencilla a los sitios de alta energía y dificultaría después la interacción con aquellos que tienen una energía menor.

Si hacemos la comparación entre la capacidad de adsorción de las diferentes tanigels para este colorante a 20 °C podemos notar que el pino es la mejor opción; seguido del eucalipto y por último el encino que tiene la capacidad de adsorción más baja.

Si observamos la figura 5.16 podremos observar que las isoterma de Eucalipto y Encino continúan con una forma tipo S; mientras que la de Encino conserva la forma tipo L además de un ligero aumento de la capacidad de adsorción por parte de todas las tanigels; esto atribuible a un aumento de la energía cinética de las moléculas lo cual mejora la difusión hacia los sitios de unión; así como un aumento de la energía del sistema ayuda a eliminar en cierto porcentaje la diferencia entre la energía de los sitios de unión del adsorbente lo que reduce competición entre moléculas por los sitios; también se puede notar en la figura así como en la tabla 5.2 que los ajustes para los diferentes mejoran levemente; en el caso de la tanigel de eucalipto y de pino la adsorción continúa ajustando mejor para el modelo de Sips, en tanto que la tanigel de encino con el aumento a la temperatura pasó de ajustar mejor al modelo de Freundlich para ajustar al modelo de Langmuir; esto demuestra que con el aumento en la temperatura las diferencias energéticas en los sitios de unión del adsorbente se homogenizan para mejorar la adsorción y así evitar competición por los sitios de mayor energía.

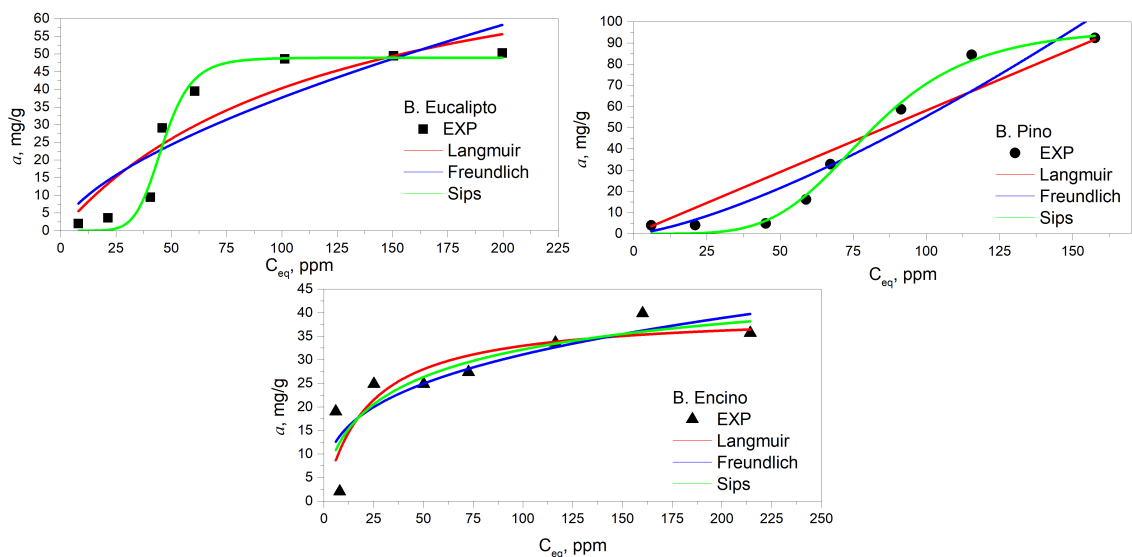


Figura 5.15: Isotermas de Adsorción del Colorante AR151 a 20°C

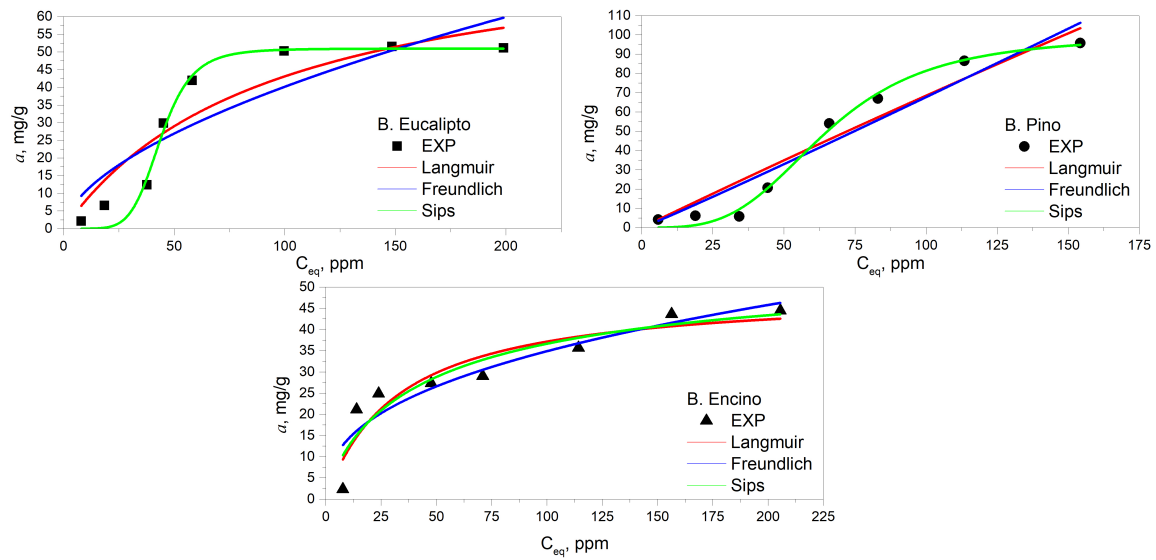


Figura 5.16: Isotermas de Adsorción del Colorante AR151 a 25°C

Cuadro 5.2: Parámetros de equilibrio de las Isotermas de Adsorción con los modelos de Langmuir (calculado con la ec. 3.22), Freundlich (calculado con la ec. 3.24) y el modelo de Sips (calculado con la ec. 3.25) del colorante AR151 con los tanigales de Eucalipto, Pino y Encino a 20°C y 25°C

Parámetro	20°C	-	-	25°C	-	-
Langmuir	Eucalipto	Pino	Encino	Eucalipto	Pino	Encino
$a_m, mg/g$	89.8	147	40.1	83.9	182	49.3
$k_L, m/g$	$8,0 \times 10^{-3}$	$8,9 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$3,9 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-2}$
R^2	0.846	0.820	0.714	0.850	0.907	0.862
Freundlich	-	-	-	-	-	-
$C_{eq}, mg/g$	50.3	92.4	35.8	51.5	95.7	44.5
$k_f, m/g$	2.06	0.10	7.10	2.81	0.56	5.72
n	1.58	0.73	3.12	1.71	0.96	2.55
R^2	0.759	0.899	0.718	0.776	0.920	0.844
Sips	-	-	-	-	-	-
$q_e, mg/g$	70.3	244	46.9	69.1	182	50.2
$k_s, m/g$	1.28	$1,8 \times 10^{-1}$	$8,5 \times 10^{-2}$	$3,9 \times 10^{-1}$	$1,4 \times 10^{-1}$	$2,5 \times 10^{-2}$
n	63.236	25.388	3.119	16.739	13.039	0.912
R^2	0.868	0.945	0.681	0.891	0.963	0.835

5.6.3. Isotermas de 2,4-dinitrofenol

Como se puede apreciar en la figura 5.17 la adsorción del compuesto 2,4-dinitrofenol con las tres tanigales sigue una forma sigmoideal, lo que corresponde a Isotermas tipo S de acuerdo a la clasificación de Giles, esto refiere a que a concentraciones bajas de adsorbato la adsorción es bastante pobre debido a que suele haber competencia de las moléculas de adsorbato por los sitios de unión del adsorbente y a medida que la concentración de adsorbato aumenta esta se vuelve favorable ya que se genera una cooperación entre las moléculas de adsorbato recién adsorbidas y aquellas que se encuentran disueltas pero próximas a los sitios libres del adsorbente; una de las principales diferencias con el compuesto 2,4,6-triclorofenol que se discutirá más adelante es que la adsorción de este compuesto no supone una disminución en la adsorción a medida que aumenta la concentración del compuesto en solución. Si observamos nuevamente la figura 5.17 podremos

ver en la adsorción de eucalipto que el modelo que mejor ajusta a los datos experimentales es el de Sips, seguido del modelo de Langmuir y por último el de Freundlich; es pertinente observar que el modelo de Sips es capaz de ajustar a la forma sigmoïdal que muestran los valores experimentales; a diferencia de Langmuir y Freundlich que no contemplan estos cambios en la forma de la adsorción, lo mismo se puede apreciar con la adsorción con tanigel de pino que el modelo que mejor ajusta es Sips; en el caso del encino sigue siendo el modelo que mejor ajusta aunque en este caso se puede observar que esta tanigel tiene una forma mucho más marcada que las de eucalipto y encino.

De acuerdo a la gráfica 5.17 se puede apreciar que la tanigel de encino es quien tiene mucha mayor capacidad de adsorción del 2,4-dinitrofenol seguido del pino y el encino ahora, la capacidad de adsorción máxima por parte de los tanigeles es mayor a los 200 mg/g lo que supera a los demás compuestos evaluados en este trabajo; analizando la tabla 5.3 lo primero que se puede destacar en general es que cualquiera de los modelos evaluados suponen que los tanigeles tienen la capacidad de adsorber mucho más de lo que se ha obtenido experimentalmente; para poder comprobarlo haría falta evaluar concentraciones más altas de DNP o cambiar los parámetros de adsorción pero quedará para un trabajo futuro. Se puede observar que los ajustes son buenos para los tres modelos; teniendo los mejores ajustes el modelo de Sips; si analizamos los respectivos valores de K_s podemos ver que la afinidad del DNP es alta para los tanigeles de encino y de Eucalipto y es baja para la tanigel de Pino; y de acuerdo a los valores de n podemos notar que existe de la misma manera alta heterogeneidad en la superficie de los tanigeles para adsorber este compuesto.

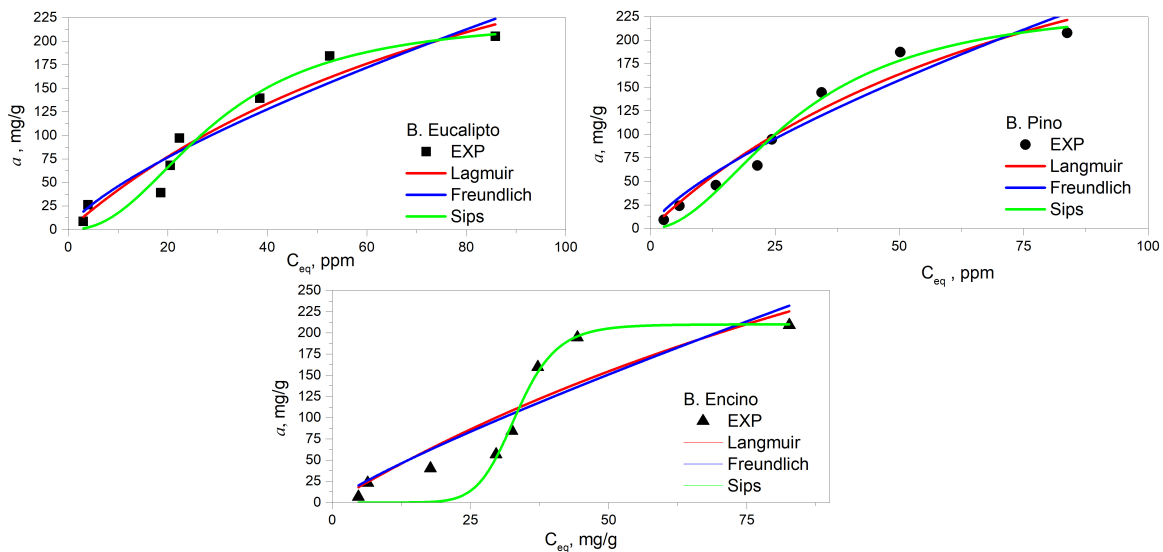


Figura 5.17: Isothermas de Adsorción del compuesto 2,4-dinitrofenol con los tanigeles de Eucalipto, Pino y Encino

Cuadro 5.3: Parámetros de equilibrio de las Isotermas de Adsorción con los modelos de Langmuir (calculado con la ec. 3.22), Freundlich (calculado con la ec. 3.24) y el modelo de Sips (calculado con la ec. 3.25) del compuesto 2,4-dinitrofenol con los tanigales de Eucalipto, Pino y Encino

Parámetro	-	-	-
Langmuir	Eucalipto	Pino	Encino
$q_a, mg/g$	484	462	749
$k_L, m/g$	9.52×10^{-3}	1.0×10^{-2}	5.2×10^{-3}
R^2	0.930	0.950	0.790
Freundlich	-	-	-
$C_{eq}, mg/g$	205	277	214
$k_f, mg/g$	8.49	9.27	5.31
n	1.36	1.38	1.16
R^2	0.911	0.992	0.780
Sips	-	-	-
$q_e, mg/g$	304	328	348
$k_s, mg/g$	2.23	7.1×10^{-2}	1.77
n	67.5	2.82	71.0
R^2	0.978	0.961	0.801

5.6.4. Isotermas de 2,4,6-triclorofenol

Para la adsorción del 2,4,6-triclorofenol con las diferentes tanigels podemos observar en la figura 5.18 que el proceso de adsorción con la tanigel de Eucalipto ajusta bien al modelo de Langmuir después de las 50 ppm pues antes de dicho punto comienza a subestimar el proceso de adsorción, en el caso del modelo de Freundlich es quien más se aleja de los valores experimentales y es el modelo de Sips quien maneja una mayor proximidad a los datos experimentales lo que indica que existe una heterogeneidad en la superficie del material y por ello la forma de la isoterma; en el caso de la adsorción con la tanigel de Pino lo que podemos observar es que tanto el modelo de Langmuir como el de Freundlich tienen ajustes sumamente parecidos, siendo quien más desvía el modelo de Freundlich y el que mejor ajusta el modelo de Sips; en el caso de la adsorción con encino sucede el mismo caso, Langmuir y Sips son sumamente similares y es el modelo de Freundlich quien más se aleja. Es preciso notar que en las tres tanigels existe un máximo de adsorción alrededor de 50 - 100 ppm y a partir de ahí el proceso se viene abajo, es posible que a concentraciones mayores de 2,4,6-triclorofenol exista una saturación en los sitios de adsorción y a partir de ahí se genere una desorción inducida ya que las interacciones entre las moléculas de soluto serían más fuertes que las posibles multicapas que llegasen a formarse.

De acuerdo a los datos mostrados en la tabla 5.4 se puede observar que las tres isotermas de este experimento ajustan mejor al modelo de adsorción de Sips; en el caso del modelo de Freundlich es el modelo que peor ajustó al proceso de adsorción aunque haya mostrado mayor afinidad por la tanigel de eucalipto y en el caso del modelo de Langmuir se puede apreciar que ajusta bien para todos las isotermas aunque por debajo del modelo de Sips.

También se puede notar que la capacidad máxima de adsorción de estos materiales para este compuesto es menor a los 50 mg/g de tanigel por ello no sería recomendable someter este proceso a condiciones en que este compuesto se encuentre en cantidades elevadas, será mucho más eficiente en concentraciones más bajas sin ser menores a las 20 ppm dado que la forma de las isotermas para las tres tanigels es de tipo S; esto sugiere que a concentraciones bajas le cuesta el proceso de adsorción a los tanigels y se va haciendo más eficiente a medida que la concentración sube hasta llegar a la monocapa.

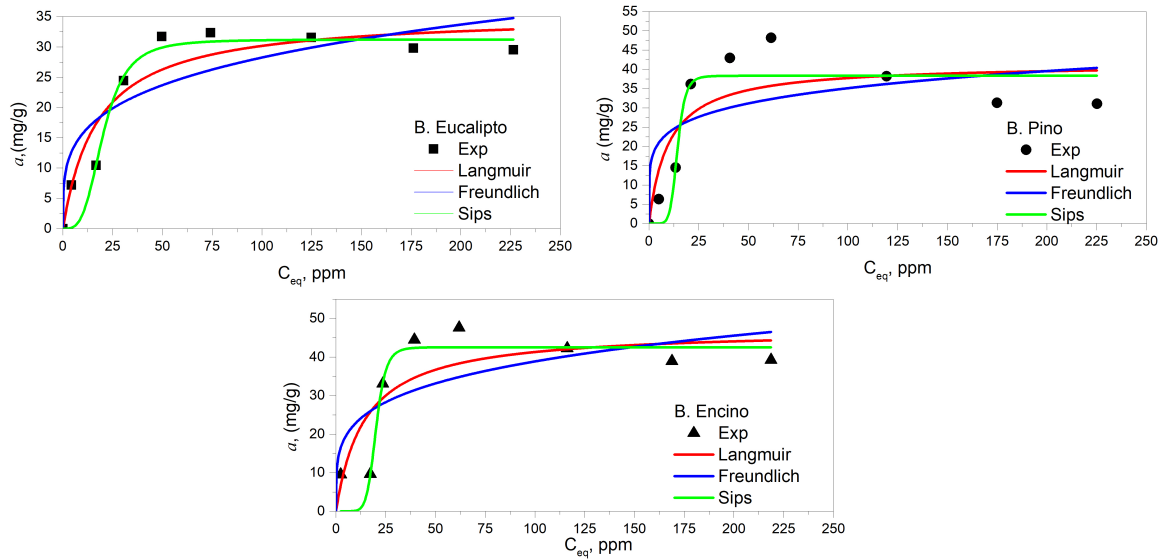


Figura 5.18: Isotermas de Adsorción del compuesto 2,4,6-triclorofenol con los tanieles de Eucalypto, Pino y Encino

Cuadro 5.4: Parámetros de equilibrio de las Isotermas de Adsorción con los modelos de Langmuir (calculado con la ec. 3.22), Freundlich (calculado con la ec. 3.24) y el modelo de Sips (calculado con la ec. 3.25) del compuesto 2,4,6-triclorofenol con los tanieles de Eucalypto, Pino y Encino

Parámetro	-	-	-
Langmuir	Eucalypto	Pino	Encino
$q_a, mg/g$	35.4	41.5	47.2
$k_L, mg/g$	5.7×10^{-2}	1.0×10^{-1}	6.9×10^{-2}
R^2	0.910	0.737	0.801
Freundlich	-	-	-
$C_{eq}, mg/g$	32.3	48.2	47.7
$k_f, mg/g$	8.76	15.9	13.5
n	3.93	5.81	4.36
R^2	0.608	0.190	0.448
Sips	-	-	-
$q_e, mg/g$	31.2	38.34	42.54
$k_s, mg/g$	4.9×10^{-1}	7.0×10^{-1}	4.9×10^{-1}
n	0.28	0.14	0.12
R^2	0.952	0.885	0.909

5.7. Cinéticas de Adsorción

En este apartado se mostrarán las cinéticas de adsorción de los colorantes AB113 y AR151, así como las cinéticas de adsorción de los compuestos 2,4-dinitrofenol y 2,4,6-triclorofenol; se hará la discusión sobre los ajustes de los modelos de pseudoprimer orden y pseudosegundo orden.

5.7.1. Cinéticas de AB113

A continuación se presentan las figuras 5.19 y 5.20 donde se pueden ver las cinéticas de adsorción del colorante AB113 a 20°C y 25°C. En la figura 5.19 que representa la adsorción a 20°C podemos ver una

tendencia en los tanieles de eucalipto y de pino de comenzar a adsorber e irse estabilizando después de los 400 min de exposición del colorante a los adsorbentes comparado con la adsorción con tanigel de encino que tarda un poco más en alcanzar el punto máximo de adsorción e ir disminuyendo ligeramente. Así mismo se puede observar que uno de los aspectos en común de los procesos de adsorción del colorante con las tres diferentes taniegles y a las dos diferentes temperaturas es que los datos experimentales ajustan mejor para el modelo de pseudoprimer orden (tabla 5.5); por ello estamos asumiendo que la adsorción es directamente proporcional al número de sitios vacantes sobre la superficie del adsorbente lo cual es adecuado para describir la adsorción cuando está dada por procesos físicos como la difusión externa del adsorbato hacia el adsorbente.

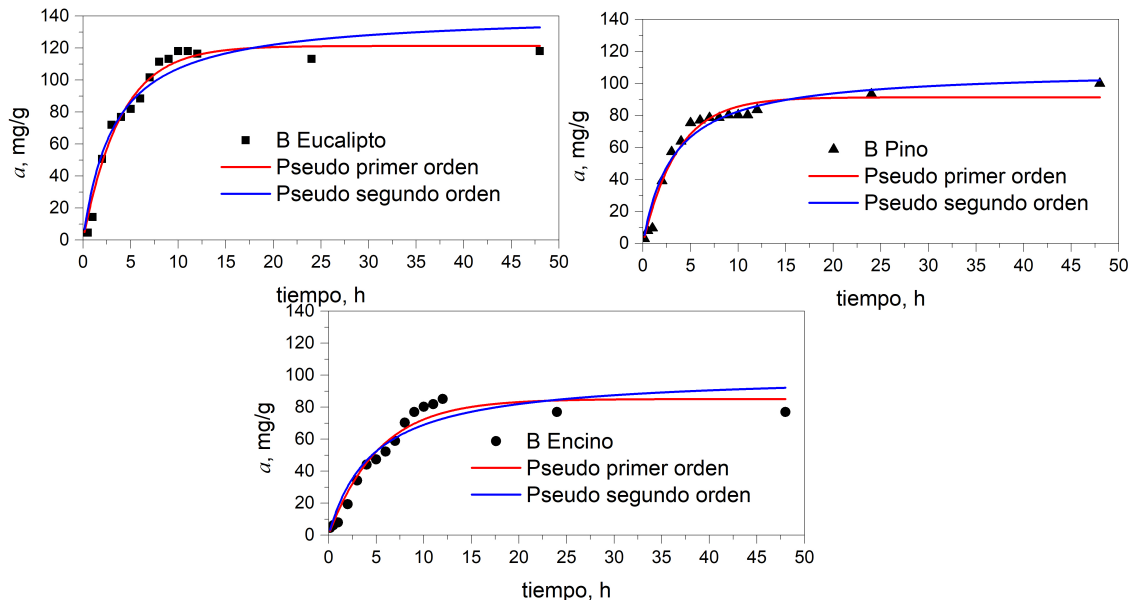


Figura 5.19: Cinéticas de adsorción del colorante AB113 con los tanieles de eucalipto, pino y encino a 20°C

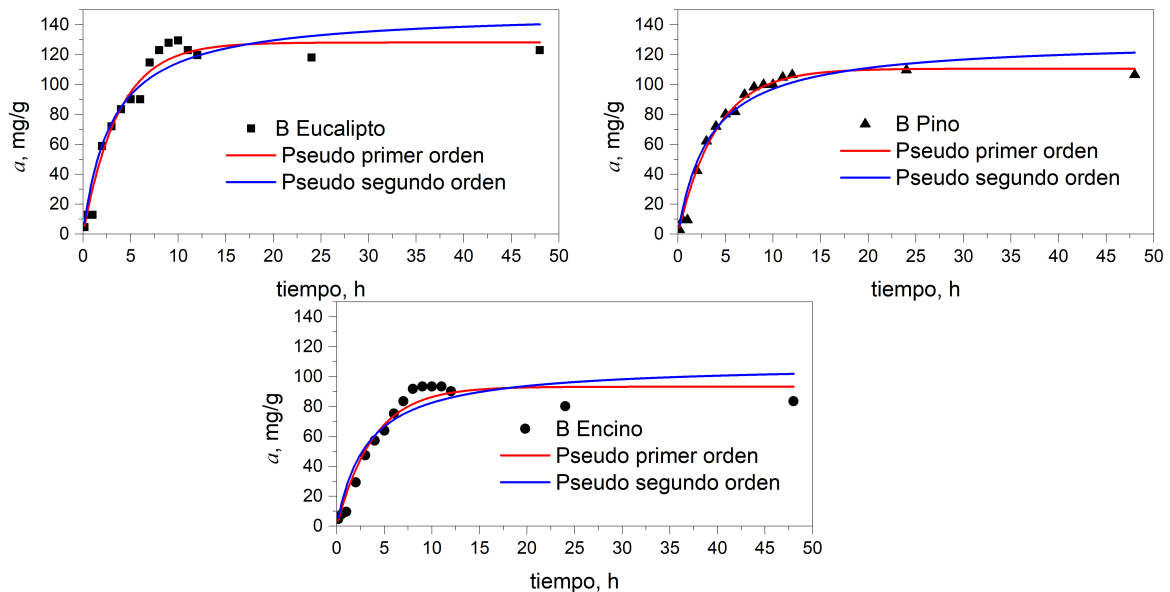


Figura 5.20: Cinéticas de adsorción del colorante AB113 con los tanieles de eucalipto, pino y encino a 25°C

Si observamos la tabla 5.5 podemos notar que la mejor tanigel para adsorber este colorante es la de eucalipto para ambas temperaturas, seguido del encino y del pino como candidatos. Los valores de R^2 ajustan bien para ambos modelos de adsorción, sin embargo; se puede notar un valor más alto para el pseudoprimer orden con la única excepción que fue la adsorción con Pino a 20°C que ajusta mejor al modelo de pseudosegundo orden.

Otra de las características es que hay un ligero aumento de la capacidad de adsorción de los tanigels con el aumento de la temperatura, esto puede deberse a que con el aumento de la temperatura las moléculas se pueden mover con mucha mayor libertad para alcanzar los sitios vacantes de la superficie interna de los tanigels, aunque también existe un cambio en los valores de las constantes de adsorción lo que implica que la velocidad de adsorción es sensible a los efectos de la temperatura de manera negativa.

Cuadro 5.5: Parámetros cinéticos y factores de correlación según el modelo de Lagergren (Calculado con la ec.3.27) y Ho para el colorante AB113 con los adsorbentes a base de eucalipto, pino y encino (Calculado con la ec.3.29)

Mod. de Lagergren	20 °C	-	25°C	-	-	-	-	-
Muestra	$a_t, mg/g$	$a_e, mg/g$	$k_1, gmgh^{-1}$	R^2	$a_t, mg/g$	$a_e, mg/g$	$k_1, gmgh^{-1}$	R^2
Eucalipto	118	121	4.2×10^{-3}	0.976	123	142	3.6×10^{-5}	0.941
Pino	80.3	91.3	4.6×10^{-3}	0.965	110	109	4.8×10^{-5}	0.960
Encino	85.2	85.1	3.2×10^{-3}	0.952	93.4	101	3.5×10^{-5}	0.903
Mod. de Ho	20°C	-	-	-	25°C	-	-	-
Muestra	$a_t, mg/g$	$a_e, mg/g$	$k_2, gmgh^{-1}$	R^2	$a_t, mg/g$	$a_e, mg/g$	$k_2, gmgh^{-1}$	R^2
Eucalipto	118	128	4.5×10^{-3}	0.962	123	149	3.7×10^{-5}	0.921
Pino	80.3	111	4.1×10^{-3}	0.984	110	130	3.7×10^{-5}	0.953
Encino	85.2	93.2	4.3×10^{-3}	0.946	93.4	109	4.9×10^{-5}	0.882

5.7.2. Cinéticas de AR151

En este apartado se muestran las cinéticas de adsorción del colorante AR151 con las tres tanigels; una de las primeras diferencias que se hacen patentes al comparar las gráficas 5.21 y 5.22 con las del colorante AB113 es la disminución en la cantidad de sustancia adsorbida en ambas temperaturas. Para comenzar la discusión podremos decir que en las 6 cinéticas que comprenden este apartado vemos que la adsorción se da rápidamente una vez que el adsorbente y el adsorbato entran en contacto y que esa adsorción se irá dando progresivamente hasta alcanzar un equilibrio pasados los 500 minutos para las tres tanigels; de igual forma se puede observar que la adsorción se ajusta mucho mejor al modelo de pseudoprimer orden para encino y pino, en estas dos tanigels es similar a la adsorción con el colorante AB113 dada la naturaleza Azo de los colorantes, por tanto es de esperar que el mecanismo de adsorción sea similar mientras que en eucalipto tiene mejores ajustes para el pseudosegundo orden lo que significa que ha cambiado la adsorción pues ahora esta depende del cuadrado de los sitios vacantes del adsorbente y comienzan a aparecer interacciones adsorbato-adsorbente de carácter químico lo que sugiere que hay un cierto porcentaje del colorante que está quimisorbido a la superficie de la tanigel.

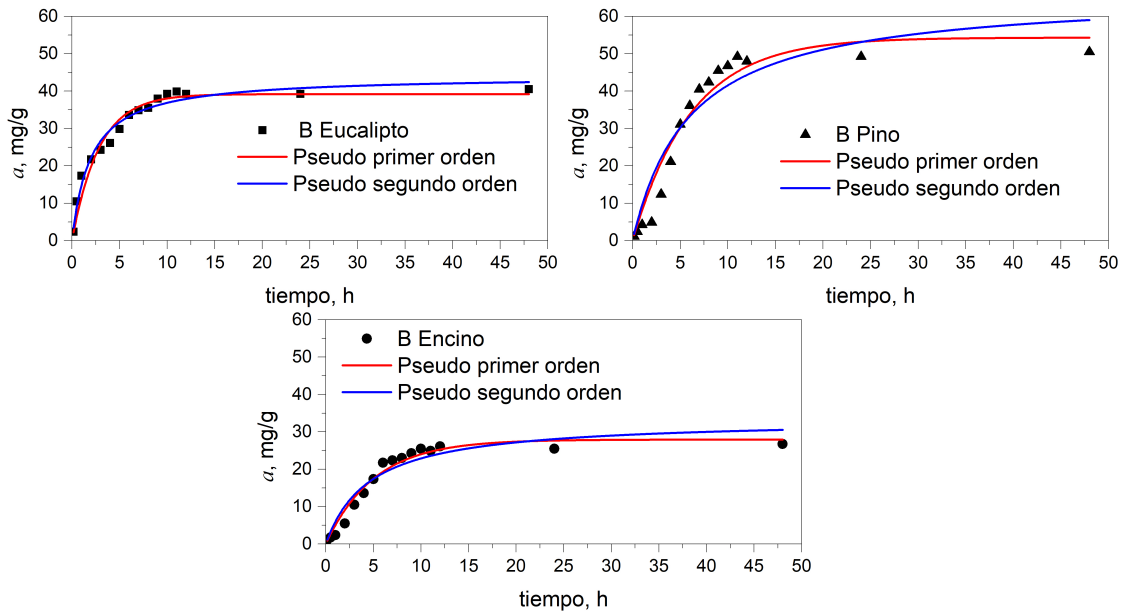


Figura 5.21: Cinéticas de adsorción del colorante AR151 con los tanigales de eucalipto, pino y encino a 20°C

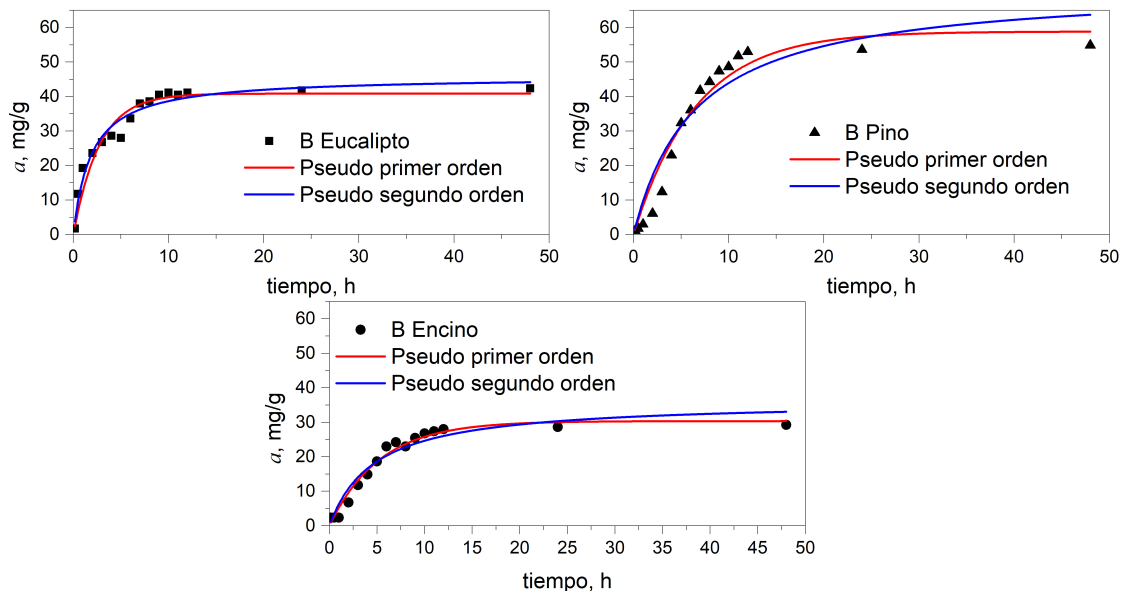


Figura 5.22: Cinéticas de adsorción del colorante AR151 con los tanigales de eucalipto, pino y encino a 25°C

Se puede observar en las figuras 5.21 y 5.22 y en la tabla 5.6 que la tanigel que mejor adsorbe a 20°C y 25°C es la de pino con una capacidad de adsorción máxima de 50.500 mg/g seguido del eucalipto y en último lugar el encino a 20°C mientras que a 25°C el la tanigel de pino tiene un ligero aumento en la adsorción de 54.875 mg/g y nuevamente seguido del eucalipto y el encino respectivamente.

Referente a la tabla 5.6 podemos observar que en el caso de la tanigel de eucalipto que ajustó mejor al pseudosegundo orden disminuye ligeramente su valor de R^2 al cambiar de 20°C a 25°C lo que sugiere un cierto descontrol del proceso a medida que se aumenta la temperatura; para el caso del pino y el encino que ajustan mejor al modelo de pseudoprimer orden se puede notar un aumento en sus respectivos valores de R^2 con el aumento de la temperatura. Estas diferencias en los valores de R^2 al ajustar a los dos diferentes modelos repercute en las capacidades de adsorción que nos brindan los modelos estando mucho más alejadas

de los valores experimentales en el modelo de Ho que en el de Lagergren.

En lo referente a las constantes de velocidad de adsorción podemos notar que se conserva la tendencia de que a mayor temperatura aumenta la capacidad de adsorción del material; para el caso del eucalipto la velocidad de adsorción no se ve afectada por el cambio de la temperatura aunque para el caso del pino y el encino este aumento sí marcó una disminución en la velocidad de adsorción.

Cuadro 5.6: Parámetros cinéticos y factores de correlación según el modelo de Lagergren (Calculado con la ec.3.27) y Ho (Calculado con la ec.3.29) para el colorante AR151 con los adsorbentes a base de eucalipto, pino y encino

Mod. Lagergren	20 °C	-	-	-	25°C	-	-	-
Muestra	$a_t, mg/g$	$a_e, mg/g$	$k_1, gmgh^{-1}$	R^2	$a_t, mg/g$	$a_e, mg/g$	$k_1, gmgh^{-1}$	R^2
Eucalipto	40.5	39.2	$5.9x10^{-3}$	0.955	42.4	40.9	$6.1x10^{-3}$	0.932
Pino	50.5	54.3	$2.7x10^{-3}$	0.938	54.9	58.9	$2.5x10^{-3}$	0.947
Encino	26.8	27.9	$3.2x10^{-3}$	0.965	29.3	30.4	$3.1x10^{-3}$	0.974
Mod. de Ho	20°C	-	-	-	25°C	-	-	-
Muestra	$a_t, mg/g$	$a_e, mg/g$	$k_2, gmgh^{-1}$	R^2	$a_t, mg/g$	$a_e, mg/g$	$k_2, gmgh^{-1}$	R^2
Eucalipto	40.5	44.2	$1,9x10^{-4}$	0.971	42.4	45.9	$1,9x10^{-4}$	0.958
Pino	50.5	66.4	$4,2x10^{-5}$	0.894	54.9	72.3	$3,5x10^{-5}$	0.9065
Encino	26.8	33.5	$1,1x10^{-4}$	0.923	29.2	36.3	$9,6x10^{-5}$	0.938

Se puede notar que las constantes de velocidad (k_1) del modelo de Lagergren son mucho más estables que las calculadas por el modelo de Ho, esto se puede explicar dado que en la diferencia entre la constante de Lagergren y la de Ho, es que la constante de Ho supone que la interacción entre adsorbato y adsorbente es más específica y eficiente en términos de adsorción y por tanto debe ser mucho más lenta que la de el pseudoprimer orden.

5.7.3. Cinéticas de 2,4-dinitrofenol

El objetivo principal de este experimento consistió en evaluar el comportamiento de la cinética de adsorción de los tanqueles de eucalipto, pino y encino con el compuesto 2,4-dinitrofenol a diferentes concentraciones y los resultados se presentan en las figuras 5.23, 5.24 y 5.25. Comenzando con las cinéticas realizadas con la tanigel de eucalipto podemos observar que a todas las concentraciones utilizadas la adsorción es inmediata; es decir bastan pocos minutos para que se lleve a cabo el proceso de adsorción; ya que no son materiales muy porosos es normal que el DNP no requiera de pasar mucho tiempo difundiendo sobre la superficie interna del material; así mismo podemos observar que se necesitan aproximadamente 500 minutos para que el proceso de adsorción comience a estabilizarse; otro de los puntos que podemos observar en la figura 5.23 y en la tabla 5.7 es que a bajas concentraciones (10 ppm a 50 ppm) las isothermas ajustan muy bien al modelo de adsorción de Ho; esto significa que la adsorción es proporcional al cuadrado del número de sitios de adsorción libres; a medida que la concentración aumenta podemos ver que los valores experimentales comienzan a alejarse del ajuste del modelo de Ho; esto porque a medida que aumenta la concentración de soluto en solución da apertura a nuevas interacciones entre las moléculas que están en solución y en relación con los sitios activos del adsorbente.

A las concentraciones más altas que fueron 200 ppm y 250 ppm podemos observar la saturación en la adsorción puesto que a pocos minutos las cantidades adsorbidas son altas y varían muy poco con respecto a las cantidades adsorbidas a tiempos posteriores; ya que las concentraciones del compuesto son mucho más altas es de esperarse que rápidamente ocupen todos los sitios de adsorción libres en poco tiempo. Referente a las constantes de adsorción podemos observar en la tabla 5.7 que a excepción de las 100 ppm donde el valor es un poco más bajo, todas las constantes tienen valores similares.

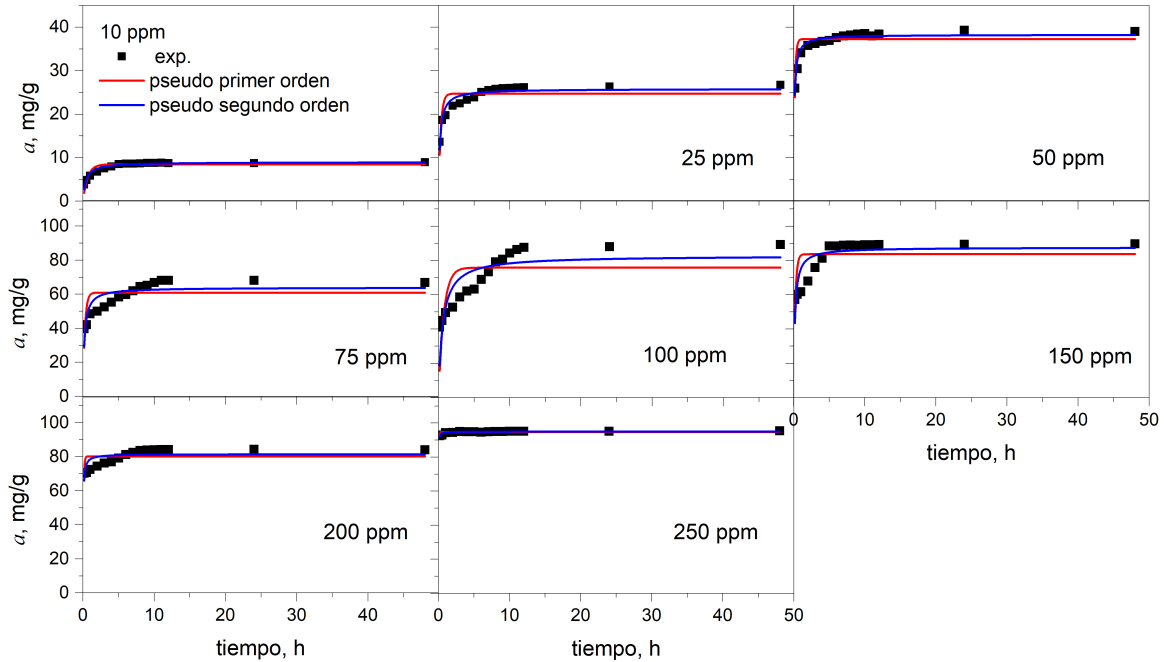


Figura 5.23: Cinéticas de adsorción del compuesto 2,4-dinitrofenol con los tanigales de eucalipto a diferentes concentraciones

Cuadro 5.7: Parámetros cinéticos y factores de correlación según el modelo de Lagergren (Calculado con la ec.3.27) y Ho (Calculado con la ec.3.29) para el 2,4.dinitrofenol con la tanigel a base de eucalipto

-	-	Mod. Lagergren		-	-	Mod. Ho	
Muestra	$a_t, mg/g$	$a_e, mg/g$	$k_1, gmgh^{-1}$	R^2	$a_e, mg/g$	$k_2, gmgh^{-1}$	R^2
10 ppm	8.94	8.48	2.5×10^{-2}	0.784	8.97	4.7×10^{-3}	0.928
25 ppm	26.7	24.8	5.6×10^{-2}	0.669	25.8	3.3×10^{-3}	0.893
50 ppm	39.3	37.3	1.0×10^{-1}	0.674	38.3	4.6×10^{-3}	0.964
75 ppm	68.2	60.9	6.3×10^{-2}	0.342	63.9	1.3×10^{-3}	0.653
100 ppm	89.3	75.8	2.3×10^{-2}	0.365	82.8	3.5×10^{-4}	0.638
150 ppm	89.7	86.7	7.5×10^{-2}	0.308	87.6	1.1×10^{-3}	0.659
200 ppm	84.3	80.2	2.0×10^{-1}	0.172	81.5	5.2×10^{-3}	0.477
250 ppm	94.4	94.8	3.7×10^{-1}	0.467	95.0	3.2×10^{-2}	0.792

Respecto a la adsorción del DNP (figura 5.23 con tanigel a base de pino observamos que al igual que la tanigel de eucalipto necesita al menos de 500 minutos para la saturación de los sitios activos y que deje de aumentar la cantidad adsorbida conforme aumente el tiempo, la principal diferencia es después de las cinéticas de 10 ppm y 25 ppm; las demás parecen tener el mismo comportamiento; entonces no existe una saturación inmediata de los sitios de adsorción a concentraciones altas como sucedió con el eucalipto. Se puede observar también que en todas las concentraciones iniciales de DNP cada cinética realizada se comporta de acuerdo al modelo de adsorción de HO, y en la tabla 5.7 vemos que no hay una disminución del ajuste conforme aumenta la concentración lo que lo vuelve una opción viable para la adsorción de este compuesto. De acuerdo a las constantes de adsorción podemos ver que son mucho menores que las de eucalipto, aunque, tampoco muestran una variación a diferentes concentraciones y referente a las cantidades de adsorción podemos notar que arriba de las 100 ppm la cantidad máxima adsorbida no parece estar aumentando teniendo un límite

alrededor de los 66 mg/g .

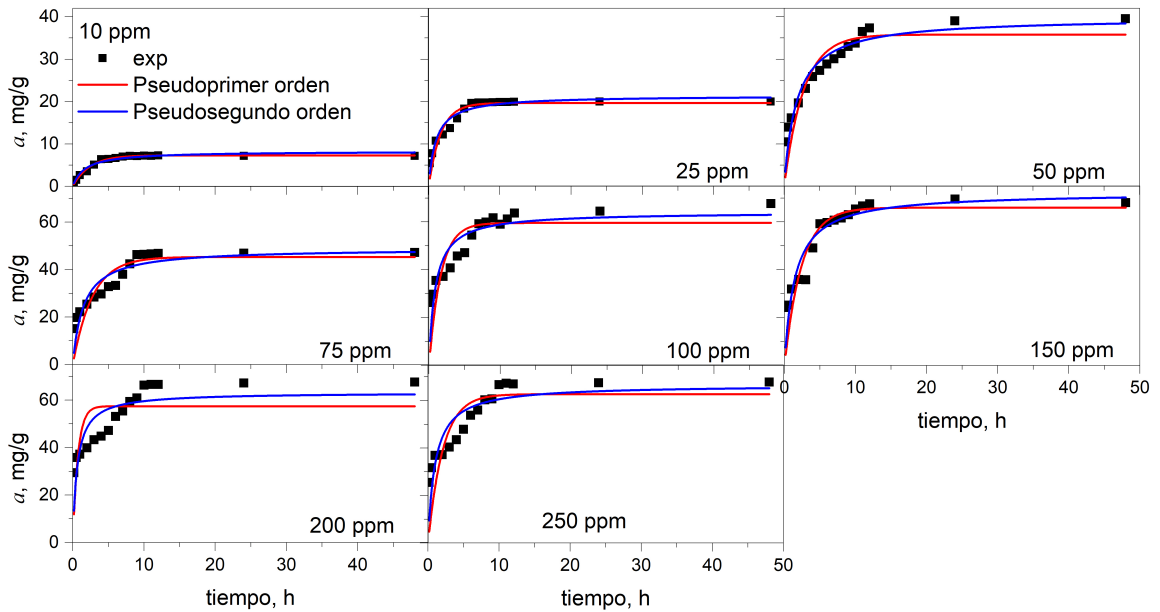


Figura 5.24: Cinéticas de adsorción del compuesto 2,4-dinitrofenol con los tanigales de pino a diferentes concentraciones

Cuadro 5.8: Parámetros cinéticos y factores de correlación según el modelo de Lagergren (Calculado con la ec.3.27) y Ho (Calculado con la ec.3.29) para el 2,4-dinitrofenol con la tanigel a base de pino

-	-	Mod. Lagergren		-	-	Mod. Ho	
Muestra	$a_t, mg/g$	$a_e, mg/g$	$k_1, gmgh^{-1}$	R^2	$a_e, mg/g$	$k_2, gmgh^{-1}$	R^2
10 ppm	7.30	7.32	$7,0 \times 10^{-3}$	0.990	8.29	$1,2 \times 10^{-3}$	0.959
25 ppm	20.0	19.7	$9,8 \times 10^{-3}$	0.887	21.4	$7,6 \times 10^{-4}$	0.993
50 ppm	39.5	35.8	$6,1 \times 10^{-3}$	0.800	39.8	$2,4 \times 10^{-4}$	0.897
75 ppm	47.3	45.6	$6,3 \times 10^{-3}$	0.694	48.9	$2,3 \times 10^{-4}$	0.795
100 ppm	67.7	59.6	$1,0 \times 10^{-2}$	0.566	64.1	$3,0 \times 10^{-4}$	0.760
150 ppm	69.5	66.0	$6,9 \times 10^{-3}$	0.779	72.3	$1,6 \times 10^{-4}$	0.842
200 ppm	67.3	57.5	$2,3 \times 10^{-2}$	0.364	63.3	$4,3 \times 10^{-4}$	0.632
250 ppm	67.8	62.7	$7,9 \times 10^{-3}$	0.537	66.6	$2,5 \times 10^{-3}$	0.723

Por último para este experimento se muestran las cinéticas realizadas con la tanigel de encino (figura 5.24); lo primero que podemos mencionar sobre estas cinéticas es que la adsorción para DNP se ve mucho más uniforme comparada con la adsorción con los tanigales de eucalipto y pino, esto se puede notar en la tabla 5.8 ya que ajusta muy bien para el modelo de Lagergren y de Ho siendo mucho mejor para el modelo de Ho, lo que sugiere que la adsorción es muy buena tanto a bajas como altas concentraciones; tiene en común con las demás tanigels que necesita más de 500 minutos para comenzar a saturar los sitios libres del adsorbente y al igual que el pino parece tener un límite en la capacidad de adsorción arriba de las 75 ppm con un límite de 56 mg/g . Otra de las similitudes es que sus constantes de velocidad tanto para Ho como para Lagergren son similares independientemente de la concentración inicial.

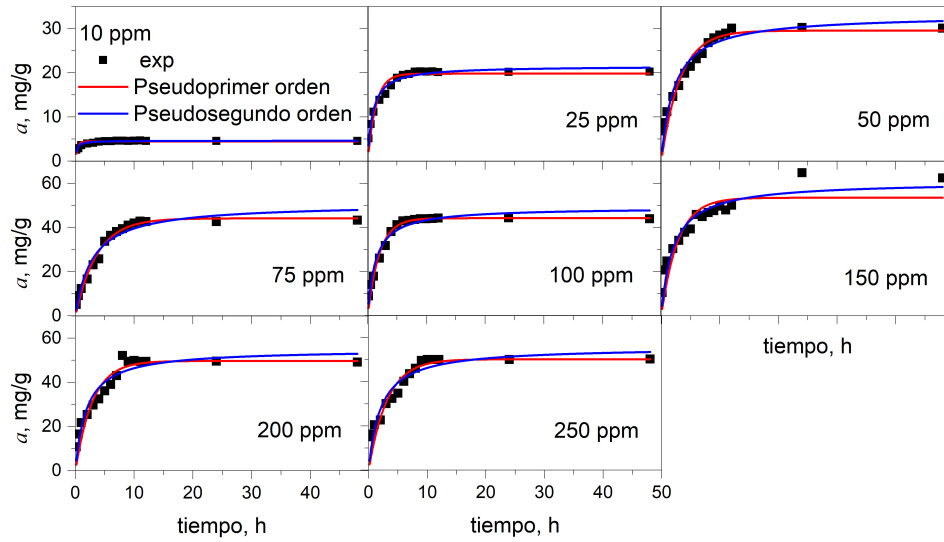


Figura 5.25: Cinéticas de adsorción del compuesto 2,4-dinitrofenol con los tanigales de encino a diferentes concentraciones

Cuadro 5.9: Parámetros cinéticos y factores de correlación según el modelo de Lagergren (Calculado con la ec.3.27) y Ho (Calculado con la ec.3.29) para el 2,4.dinitrofenol con la tanigel a base de encino

-	-	Mod. Lagergren		-	-	Mod. Ho	
Muestra	$a_t, mg/g$	$a_e, mg/g$	$k_1, gmgh^{-1}$	R^2	$a_e, mg/g$	$k_2, gmgh^{-1}$	R^2
10 ppm	4.60	4.46	$4,7 \times 10^{-2}$	0.670	4.64	$1,7 \times 10^{-2}$	0.894
25 ppm	20.3	19.8	$1,1 \times 10^{-2}$	0.919	21.6	$8,9 \times 10^{-4}$	0.967
50 ppm	30.3	29.6	$5,1 \times 10^{-3}$	0.917	33.2	$2,3 \times 10^{-4}$	0.941
75 ppm	43.3	44.1	$4,5 \times 10^{-3}$	0.980	50.8	$1,2 \times 10^{-4}$	0.954
100 ppm	44.4	44.2	$8,4 \times 10^{-3}$	0.970	49.1	$2,6 \times 10^{-4}$	0.960
150 ppm	64.8	53.5	$5,9 \times 10^{-3}$	0.792	60.8	$1,4 \times 10^{-4}$	0.904
200 ppm	49.6	49.7	$5,7 \times 10^{-3}$	0.880	55.0	$1,6 \times 10^{-4}$	0.899
250 ppm	50.3	50.3	$5,3 \times 10^{-3}$	0.858	55.8	$1,5 \times 10^{-4}$	0.880

Para la adsorción del DNP entre las tres tanigels quien tiene la mayor capacidad de adsorción es el eucalipto; seguido del pino y por último el encino, aunque dependiendo del contexto se podría optar entre una resina y otra ya que si bien el eucalipto aguanta mayores concentraciones va perdiendo el ajuste con el aumento de la concentración, el pino es un intermedio y el encino tiene buenos ajustes aunque con ello sacrifique un poco de su capacidad de adsorción aunque lo hace mucho más confiable para diferentes procesos ya que al ajustar mejor, sería más sencillo validar el método.

5.7.4. Cinéticas de 2,4,6-triclorofenol

En este apartado presentamos las cinéticas de adsorción de 2,4,6-triclorofenol (figuras 5.26, 5.27 y 5.28; de igual forma se comenzará con la discusión de las cinéticas de eucalipto; lo primero que podemos ver las cinéticas tienen un comportamiento similar entre las diferentes concentraciones; comparado con los compuestos anteriores llega a la saturación de los sitios activos después de las 500 ppm; también se nota que a las

concentraciones más bajas (10, 25 y 50 ppm) ajusta muy bien a Lagergren como a al modelo de adsorción de Ho siendo por poco más afin al modelo de adsorción de pseudoprimer orden; después de esas concentraciones comienza a ajustar mucho mejor al pseudosegundo orden.

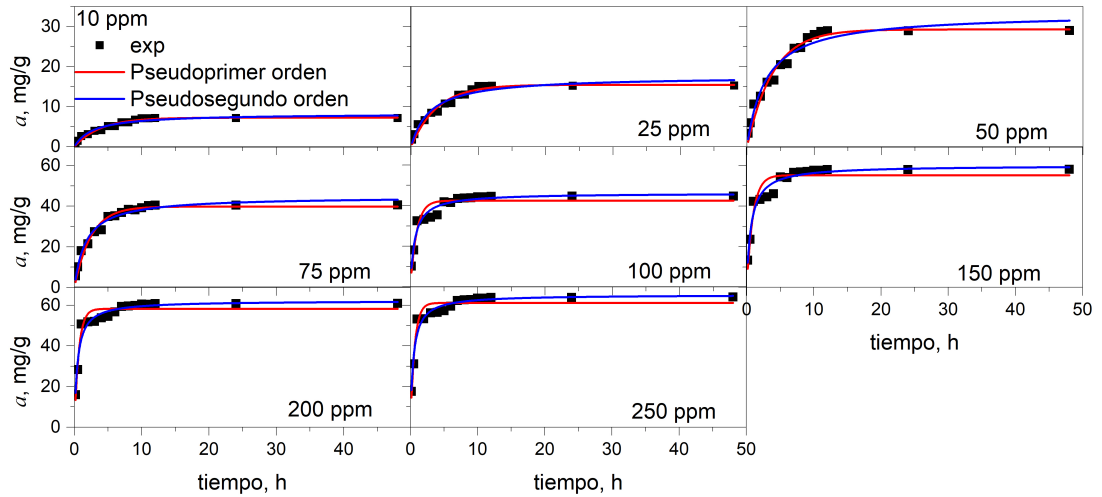


Figura 5.26: Cinéticas de adsorción del compuesto 2,4,6-triclorofenol con los tanigeles de eucalipto a diferentes concentraciones

De acuerdo a la tabla 5.10 podemos ver que los ajustes para ambos modelos son muy buenos; podemos observar que las constantes de adsorción tanto de Lagergren como de Ho son bajas, eso quiere decir que la adsorción es lenta; esto corresponde a que los materiales no son porosos por tanto la difusión interna puede ser un obstáculo para hacer más rápida la adsorción; también podemos observar que la cantidad más alta que este material puede adsorber de acuerdo a los experimentos realizados está alrededor de los 60 mg/g ; es preciso notar que si bien ajusta mejor al modelo de adsorción de Ho, este modelo estima que la tanigel de eucalipto puede adsorber un poco más que lo obtenido experimentalmente.

Cuadro 5.10: Parámetros cinéticos y factores de correlación según el modelo de Lagergren (Calculado con la ec.3.27) y Ho (Calculado con la ec.3.29) para el 2,4,6-triclorofenol con la tanigel a base de eucalipto

-	-	Mod. Lagergren		-	-	Mod. Ho	
Muestra	$a_t, \text{mg/g}$	$a_e, \text{mg/g}$	k_1, gmgh^{-1}	R^2	$a_e, \text{mg/g}$	k_2, gmgh^{-1}	R^2
10 ppm	7.15	7.26	$4,3 \times 10^{-3}$	0.958	8.26	$7,2 \times 10^{-4}$	0.952
25 ppm	15.28	15.48	$4,3 \times 10^{-3}$	0.958	17.61	$3,4 \times 10^{-4}$	0.952
50 ppm	29.03	29.31	$4,3 \times 10^{-3}$	0.959	33.34	$1,8 \times 10^{-4}$	0.955
75 ppm	40.64	39.83	$6,8 \times 10^{-3}$	0.967	44.76	$2,2 \times 10^{-4}$	0.976
100 ppm	44.71	42.47	$1,7 \times 10^{-2}$	0.889	46.15	$5,5 \times 10^{-4}$	0.954
150 ppm	58.12	55.21	$1,7 \times 10^{-2}$	0.889	60.00	$4,2 \times 10^{-4}$	0.953
200 ppm	61.02	58.30	$2,6 \times 10^{-2}$	0.930	62.53	$6,0 \times 10^{-4}$	0.954
250 ppm	64.08	61.21	$2,7 \times 10^{-2}$	0.931	65.23	$6,0 \times 10^{-4}$	0.960

Si se observa la figura 5.27 se pueden observar las cinéticas con la tanigel de pino; al igual que la tanigel de eucalipto la adsorción de esta tanigel es bastante uniforme comparando las diferentes concentraciones, nuevamente se observa que necesita más de 500 min para alcanzar el equilibrio en la adsorción y que las cantidades adsorbidas de manera general son más altas que las de eucalipto. De acuerdo a los datos experimentales se puede observar que ajustan bien a ambos modelos, teniendo mayor afinidad por el modelo pseudoprimer

orden a concentraciones bajas siendo de 10 ppm hasta los 75 ppm; a medida que las concentraciones aumentan los datos ajustan a mejor al pseudosegundo orden; es interesante notar este cambio de la dinámica de adsorción ya que a bajas concentraciones puede que la cantidad de solutos no interfiera con la adsorción; si se recuerda el modelo de pseudoprimer orden supone que la adsorción está mediada principalmente por interacciones electrostáticas entre el adsorbato y el adsorbente y en el modelo de adsorción de pseudosegundo orden comienzan a aparecer otras variables como la energía de los sitios de interacción y la interacción entre las moléculas de soluto en solución.

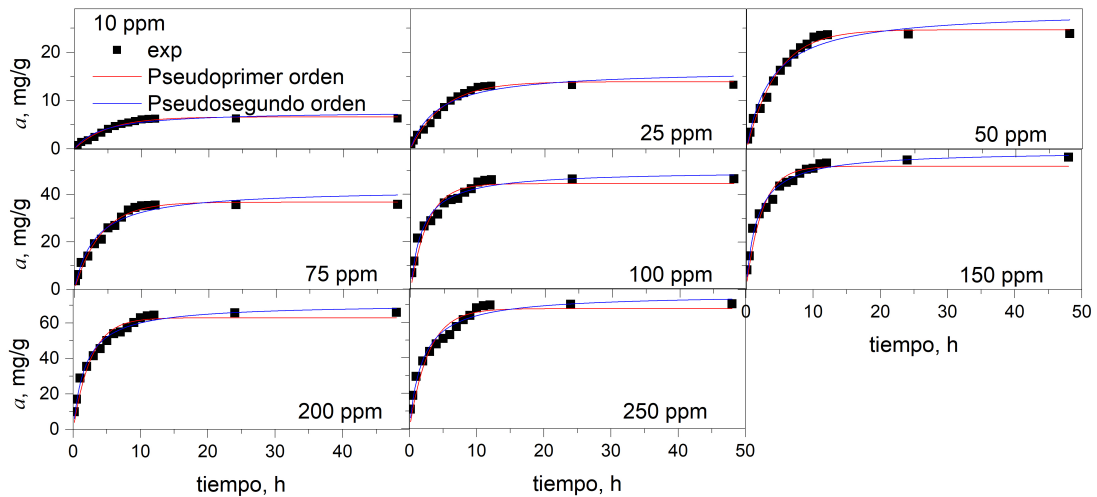


Figura 5.27: Cinéticas de adsorción del compuesto 2,4,6-triclorofenol con los tanigales de pino a diferentes concentraciones

De acuerdo a los datos observados en la tabla 5.11 podemos decir que las cantidades de adsorción más altas que puede alcanzar esta tanigel en encuentran alrededor de los 68 a 75 mg/g ; hay que mencionar que el modelo de adsorción de Lagergren a concentraciones bajas es mucho más cercano a los datos experimentales que el de Ho, este supone que la adsorción puede ser ligeramente mayor y cuando aumenta la concentración que cambia el ajuste de pseudoprimer orden a pseudosegundo el modelo de Lagergren supone que el material está adsorbiendo más de lo que este estima y Ho sigue suponiendo que la adsorción puede ser mayor. En común con otros compuestos las constantes de adsorción son bajas, lo que nos indica que la adsorción es lenta.

Cuadro 5.11: Parámetros cinéticos y factores de correlación según el modelo de Lagergren (Calculado con la ec.3.27) y Ho (Calculado con la ec.3.29) para el 2,4,6-triclorofenol con la tanigel a base de pino

-	-	Mod. Lagergren	-	-	Mod. Ho	-	-
Muestra	$a_{exp}, mg/g$	$a_l, mg/g$	$k_1, gmgh^{-1}$	R^2	$a_h, mg/g$	$k_2, gmgh^{-1}$	R^2
10 ppm	7.18	6.65	$3,4 \times 10^{-3}$	0.980	7.82	$5,0 \times 10^{-4}$	0.943
25 ppm	15.73	13.92	$3,4 \times 10^{-3}$	0.982	16.37	$2,5 \times 10^{-4}$	0.946
50 ppm	28.97	24.68	$3,7 \times 10^{-3}$	0.987	28.72	$1,6 \times 10^{-4}$	0.959
75 ppm	40.64	36.76	$4,2 \times 10^{-3}$	0.979	42.26	$1,3 \times 10^{-4}$	0.957
100 ppm	44.71	44.46	$6,7 \times 10^{-3}$	0.932	49.87	$1,9 \times 10^{-4}$	0.970
150 ppm	58.12	52.00	$7,0 \times 10^{-3}$	0.963	58.44	$1,7 \times 10^{-4}$	0.979
200 ppm	61.02	62.97	$6,4 \times 10^{-3}$	0.944	70.82	$1,3 \times 10^{-4}$	0.978
250 ppm	64.08	67.72	$5,9 \times 10^{-3}$	0.928	75.99	$1,1 \times 10^{-4}$	0.965

Por último se presentan las isotermas de adsorción con la tanigel de encino (figura 5.28; lo primero que

podremos notar es que a diferencia de las demás tanigels la resina de encino necesita de menos tiempo para alcanzar la saturación de sus sitios activos, a concentraciones bajas necesitará aproximadamente 450 min y a medida de que la concentración aumente necesitará unos pocos minutos para alcanzar el equilibrio. Otro de los aspectos que se pueden notar es que los datos experimentales ajustan bien para los modelos de pseudoprimer y pseudosegundo orden en este caso haciendolo al contrario; a bajas concentraciones ajustando mejor a pseudosegundo orden y después de las 100 ppm ajustando mejor al modelo de pseudoprimer orden; lo interesante de este cambio es que a medida de que aumenta el soluto este podría redistribuirse de manera más uniforme sobre el adsorbente para ajustar al modelo de pseudoprimer orden.

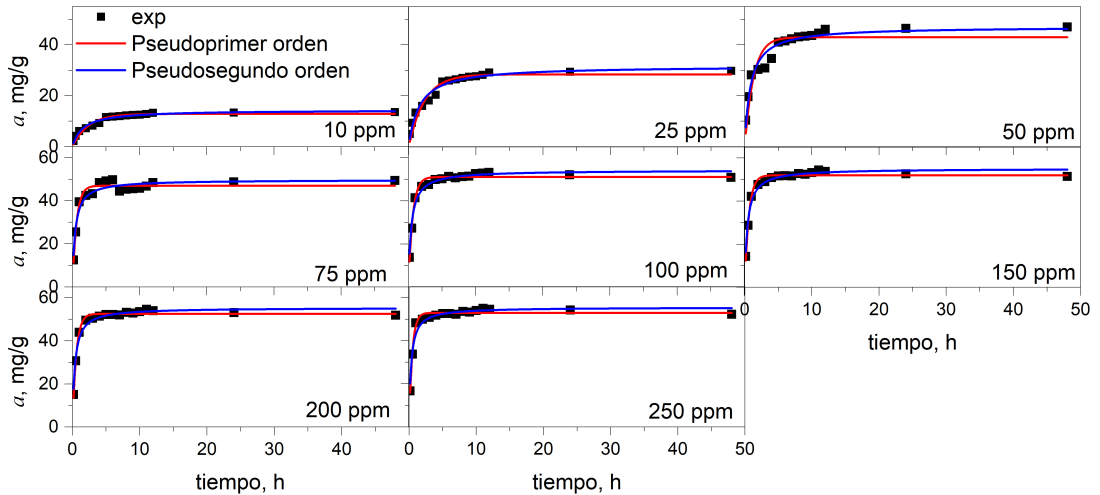


Figura 5.28: Cinéticas de adsorción del compuesto 2,4,6-triclorofenol con los tanigels de encino a diferentes concentraciones

Comentando la tabla 5.12 podemos verificar que los ajustes que muestran las graficas son buenos para ambos modelos; podemos observar que las cantidades máximas a adsorber oscilan entre los 52 mg/g hasta los 55 mg/g siendo la tanigel con la adsorción más baja de las tres; se puede apreciar también que las constantes de adsorción son bajas como las demás tanigels y en el 2,4-dinitrofenol; por tanto asumimos que la adsorción de este compuesto también será lenta; para poder modificar estos valores de constantes de adsorción se podría modificar la temperatura o el tamaño de partícula del adsorbente por colocar un ejemplo; para ello se necesitarán experimentos no comprendidos en este trabajo.

Cuadro 5.12: Parámetros cinéticos y factores de correlación según el modelo de Lagergren (Calculado con la ec.3.27) y Ho (Calculado con la ec.3.29) para el 2,4,6-triclorofenol con la tanigel a base de encino

-	-	Mod. Lagergren		-	-	Mod. Ho	
Muestra	$a_t, \text{mg/g}$	$a_e, \text{mg/g}$	k_1, gmgh^{-1}	R^2	$a_e, \text{mg/g}$	k_2, gmgh^{-1}	R^2
10 ppm	13.5	12.9	7.1×10^{-3}	0.934	14.4	7.3×10^{-4}	0.964
25 ppm	29.8	28.4	7.1×10^{-3}	0.935	31.7	3.3	0.965
50 ppm	47.0	43.0	1.2×10^{-2}	0.843	47.1	4.1×10^{-4}	0.945
75 ppm	49.4	46.9	2.7×10^{-2}	0.955	49.7	8.5×10^{-4}	0.944
100 ppm	53.2	51.1	2.6×10^{-2}	0.980	54.2	7.4×10^{-4}	0.979
150 ppm	54.4	52.0	2.7×10^{-2}	0.981	55.4	8.5×10^{-4}	0.974
200 ppm	54.7	52.5	2.9×10^{-2}	0.987	55.4	8.6×10^{-4}	0.975
250 ppm	55.0	52.9	3.5×10^{-2}	0.980	55.5	1.0×10^{-3}	0.959

5.8. Conclusiones

De acuerdo a los experimentos realizados las conclusiones que podemos obtener son las siguientes

- El mejor método para obtener taninos condensables es por digestión alcalina a una concentración de Hidroxido de sodio 0.4 Molar; con un tiempo de 1 hora.
- Al obtenerse los tanigeles de eucalipto, pino y encino se puede observar que son insolubles en agua y su manipulación permite realizar de manera adecuada adsorción en fase líquida.
- La caracterización fisicoquímica muestra que los tanigeles conservan los grupos funcionales de características de los taninos después de polimerizar; que la mayor parte de su estructura es amorfa su carga superficial abarca un rango amplio de pH lo que lo hace un buen candidato para diferentes tipos de adsorbatos.
- La adsorción del colorante AB113 como del colorante AR151 es mejor a 25 °C utilizando la tanigel de eucalipto para el AB113 y la de pino para el AR151
- La adsorción del 2,4-dinitrofenol y del del 2,4,6-triclorofenol pueden realizarse a diferentes rangos de concentración inicial necesitando al menos 500 minutos para alcanzar el equilibrio; el mejor candidato para este compuesto es la tanigel de eucalipto.
- Las isotermas de adsorción de los diferentes compuestos se comportan de acuerdo a las isotermas tipo S siendo el modelo de Sips el que mejor ajusta a la mayoría de compuestos para las diferentes tanigels.
- Los mejores tanigeles para adsorber los diferentes compuestos evaluados en este trabajo son la de eucalipto y pino; dependiendo del compuesto y el uso se podrá alternar entre una y otra.

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todos aquellos que hicieron posible la realización de esta tesis.

En primer lugar, agradezco profundamente a mi asesora, la Dra. Maria Ana Pérez Cruz, por su invaluable orientación y dedicación a lo largo de este proceso. Su experiencia e infinita paciencia me guiaron en los momentos más desafiantes, permitiéndome terminar este trabajo.

A mi comité de tesis, la Dra. Delia López Velázquez, la Dra. Maria Patricia Amador Ramirez, la Dra. Diana Vargas Hernández y la Dra. Miriam Saraí Cruz Leal por sus valiosas aportaciones, su tiempo y sus comentarios que enriquecieron y fortalecieron cada parte de este proyecto.

También agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca asignada para el desarrollo de este proyecto. A compañeros de laboratorio y amigos Ayesha, Eric y May.

5.9. Glosario

- **Surfactante:** También conocido como tensoactivo, se dice de la sustancia química que disminuye la tensión superficial de un líquido; estos se pueden clasificar en iónicos y no iónicos.
- **Oligómero:** Molécula formada por la unión de varios monómeros que pueden ser diferentes entre sí y que se caracteriza por ser de un tamaño pequeño de 2 a 9 unidades.
- **Monómero:** Molécula de masa molecular pequeña que se une a más moléculas idénticas para formar una estructura denominada polímero.
- **Polímero:** Compuesto químico de origen natural o sintético, el cual está formado por la unión de varios monómeros y consiste en unidades estructurales repetidas.
- **Biopolímero:** Polímero natural formado por la unión de unidades monoméricas producidas por organismos u obtenidas a partir de recursos renovables, teniendo como propiedades destacadas su biodegradación y la sostenibilidad.

Referencias

- 2017 - *Aguas residuales, el recurso no explotado — Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura.* (s.f.). Descargado de <http://www.unesco.org/new/es/natural-sciences/environment/water/wwap/wwdr/2017-wastewater-the-untap>
- Acosta, L., Abreu, O., y Cristina, M. (2005). Redalyc.La digestión anaerobia. Aspectos teóricos. Parte I.
- Aguilar, G. (1985). *Adsorción y Catalisis* (1st ed.). Puebla: Benemèrita Universidad Autónoma de Puebla, Dirección General de Fomento Editorial.
- Aguilar, J. M., y Azuara, A. J. (2017). Remoción De Colorantes Textiles En Agua Mediante Columnas Empacadas Con Absorbentes Híbridos. *Jóvenes En La Ciencia*, 2(1), 359–363. Descargado de <http://www.jovenesenlaciencia.ugto.mx/index.php/jovenesenlaciencia/article/view/1064/697>
- Allsopp, M., y Costner, P. (2001). *Informe sobre la incineración y la salud humana* (Inf. Téc.). Reino Unido: Universidad de Exeter.
- Alonso, M. C., Puig, D., Silgoner, I., Grasserbauer, M., y Barceló, D. (1998). Determination of priority phenolic compounds in soil samples by various extraction methods followed by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 823(1-2), 231–239. doi: 10.1016/S0021-9673(98)00110-1
- Alvares Rodrigues, L., Koibuchi Sakane, K., Alves Nunes Simonetti, E., y Patrocínio Thim, G. (2015). Cr total removal in aqueous solution by PHENOTAN AP based tannin gel (TFC). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 725–733. Descargado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.04.006> doi: 10.1016/j.jece.2015.04.006
- Arias, J. M., Paternina, E., y Barragán, D. (2009). Adsorción física sobre sólidos: aspectos termodinámicos. *Química Nova*, 32(5), 1350–1355. doi: 10.1590/s0100-40422009000500046
- Ascheri, D. P. R., y Bastos, S. M. C. (2015). Propiedades de adsorción de agua de dos genotipos de arroz rojo. *Engenharia Agrícola*, 35(1), 134–143. doi: 10.1590/1809-4430-eng.agric.v35n1p134-143/2015
- ATSDR. (2021). *Resúmenes de Salud Pública - Nitrofenoles.* Descargado de https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs64.html
- Ávalos García, A., y Pérez-Urria, E. (2009). Metabolismo secundario de plantas. *Reduca*, 2(3), 119–145.
- Azcón-Bieto, J., y Talón, M. (2003). *Fundamentos de fisiología vegetal.* doi: 10.1017/CBO9781107415324.004
- Bacelo, H. A., Santos, S. C., y Botelho, C. M. (2016). Tannin-based biosorbents for environmental applications - A review. *Chemical Engineering Journal*, 303, 575–587. Descargado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.044> doi: 10.1016/j.cej.2016.06.044
- BÁEZ TAMEZ, R. (2015). Recuperación De Fenol De Efluentes Industriales Mediante Un Proceso Automatizado De Adsorción En Continuo.
- Barbehenn, R. V., y Peter Constabel, C. (2011). Tannins in plant-herbivore interactions. *Phytochemistry*, 72(13), 1551–1565. doi: 10.1016/j.phytochem.2011.01.040
- Barker, A. V. (2019). *Natural Products from Plants, Second Edition* (Vol. 43) (n.º 2). doi: 10.21273/hortsci.43.2.581b
- Beltrán-Heredia, J., Palo, P., Sánchez-Martín, J., Domínguez, J. R., y González, T. (2012). Natural adsorbents derived from tannin extracts for pharmaceutical removal in water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(1), 50–57. doi: 10.1021/ie201017t
- Benavides, A. (2018). *OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIOSORBENTES A BASE DE CORTEZA DE EUCALIPTO, PARA LA REMOCIÓN DE LOS COLORANTES BB9, AB74 Y RB4* (Tesis

- Doctoral no publicada). Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- Benkhaya, S., M'rabet, S., y El Harfi, A. (2020). Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*, 6(1). doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e03271
- Bernays, E. A., Driver, G. C., y Bilgener, M. (1989). Herbivores and Plant Tannins. *Advances in Ecological Research*, 19(C), 263–302. doi: 10.1016/S0065-2504(08)60160-9
- Bharagava, R. N., y Chowdhary, P. (2018). *Emerging and eco-friendly approaches for waste management*. doi: 10.1007/978-981-10-8669-4
- Bruch, L. W. (1983). Theory of physisorption interactions. *Surface Science*, 125(1), 194–217. doi: 10.1016/0039-6028(83)90453-3
- Buikema, A. L., McGinniss, M. J., y Cairns, J. (1979). Phenolics in aquatic ecosystems: A selected review of recent literature. *Marine Environmental Research*, 2(2), 87–181. doi: 10.1016/0141-1136(79)90006-0
- Camacho Campos, C. (2009). Compuestos fenólicos y el medio ambiente. *Monografías*, 27. Descargado de <http://monografias.umcc.cu/monos/2009/AGRONOMIA/m09agr9.pdf>
- Carmona, J. (1999). *Fisicoquímica* (1st ed.). Puebla: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Dirección General de Fomento Editorial.
- Castellan, G. W. (1987). *Fisicoquímica - Castellán.Pdf*.
- Castelló Torre, L., y Castelló Torre, L. (2017). Memoria Presentada Por: Grado De Ingeniería Química. Descargado de [https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/93468/CASTELLÓ - Diseño de un sistema de adsorción para la eliminación de colorantes presentes en disol...pdf?sequence=1](https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/93468/CASTELLÓ-Diseño-de-un-sistema-de-adsorción-para-la-eliminación-de-colorantes-presentes-en-disol...pdf?sequence=1)
- Castillo, C. C. G., Rojas, H. R. G. G., y Villalpando, E. M. (2024). Una revisión sobre las posibilidades de autosuficiencia energética y reutilización de agua en las plantas de tratamiento de agua residual en México. *Ciencia Nicolaita*(91), 171–180.
- Cavas, L., Karabay, Z., Alyuruk, H., Doğan, H., y Demir, G. K. (2011). Thomas and artificial neural network models for the fixed-bed adsorption of methylene blue by a beach waste *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves. *Chemical Engineering Journal*, 171(2), 557–562. doi: 10.1016/j.cej.2011.04.030
- Classification of dyes*. (s.f.). Descargado de <https://es.slideshare.net/yagnesh96/classification-of-dyes>
- Colín-Urieta, S., Ochoa-Ruiz, H. G., y Rutiaga-Quñones, J. G. (2013). Contenido de taninos en la corteza de dos especies de parácata (*Erythroxylon compactum* Rose y *Senna skinneri* Benth. Irwin & Barneby). *Revista Chapingo, Serie Ciencias Forestales y del Ambiente*, 19(1), 115–124. doi: 10.5154/r.rchscfa.2012.03.026
- Das, A. K., Islam, M. N., Faruk, M. O., Ashaduzzaman, M., y Dungani, R. (2020). Review on tannins: Extraction processes, applications and possibilities. *South African Journal of Botany*, 135, 58–70. Descargado de <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2020.08.008> doi: 10.1016/j.sajb.2020.08.008
- Das, N. (2010). Recovery of precious metals through biosorption - A review. *Hydrometallurgy*, 103(1-4), 180–189. Descargado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.016> doi: 10.1016/j.hydromet.2010.03.016
- Dabrowski, A. (2001). Adsorption - From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3), 135–224. doi: 10.1016/S0001-8686(00)00082-8
- De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., y Notarnicola, M. (2016a). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10–40.
- De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., y Notarnicola, M. (2016b). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10–40. Descargado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002> doi: 10.1016/j.susmat.2016.06.002
- Delgadillo, O., Camacho, A., y Andrade, M. (2010). *Depuración de Aguas Residuales por Medio de Humedales Artificiales* (1st ed.). Cochabamba, Bolivia: Universidad Mayor de San Simón.
- Derrick, E. (1982). Agnes Pockels 1862-1935. *Journal of Chemical Education*, 59(4), 303–304.
- Do, D. D. (1998). (*Series on Chemical Engineering, Vol 2*) *Adsorption analysis- Equilibria and kinetics-World Scientific Publishing Company (1998)*.
- Estrella, J. G. (2009). Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica Posgrado en Ciencias

- Aplicadas Impacto de sustancias húmicas inmovilizadas en la reducción de compuestos aromáticos nitrogenados.
- Fu, L., y Cai, L. (2021). Ru nanoparticles loaded on tannin immobilized collagen fibers for catalytic hydrolysis of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*(xxxx). Descargado de <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.152> doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.152
- Gabriel, H., y Hong, J. (2008). Decolouration of Reactive Blue KN-R. *Research Journal of Applied Sciences*, 3(3), 216–224.
- Gallo, S.-A. C., Barrios-Ziolo, L.-F., Gaviria-Restrepo, L.-F., y Agudelo, E.-A. (2017). Estudio De La Toxicidad Asociada Al Vertimiento De Aguas Residuales Con Presencia De Colorantes Y Pigmentos En El Area Metropolitana Del Valle De Aburra. *Revista EIA*, 13(26), 61–74. doi: 10.24050/reia.v13i26.742
- Gao, J., Liu, L., Liu, X., Zhou, H., Huang, S., y Wang, Z. (2008). Levels and spatial distribution of chlorophenols-2, 4-dichlorophenol, 2, 4, 6-trichlorophenol, and pentachlorophenol in surface water of china. *Chemosphere*, 71(6), 1181–1187.
- Giles, C. H., MacEwan, T., Nakhwa, S., y Smith, D. (1960). Studies in Adsorption. Part XI.* A System. *Journal of the Chemical Society*, 846, 3973–3993.
- GreenPeace. (2013). *Lerma y Atoyac*.
- Gregg, S. J. (1967). Adsorption Surface Area and Porosity. *Journal of The electrochemical society*, 114(11), 44117.
- Grundlingh, J., Dargan, P. I., El-Zanfaly, M., y Wood, D. M. (2011). 2,4-Dinitrophenol (DNP): A Weight Loss Agent with Significant Acute Toxicity and Risk of Death. *Journal of Medical Toxicology*, 7(3), 205–212. doi: 10.1007/s13181-011-0162-6
- Guerra, R. (2001). Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents. *Chemosphere*, 44(8), 1737–1747. doi: 10.1016/S0045-6535(00)00562-2
- Gupta, V. K., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S., y Nayak, A. (2011). A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye-Acid Blue 113. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 891–901. Descargado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.091> doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.11.091
- Gürses, M. G. K. G. S., A.; Açıkıldız. (2016). *Chapter 2: Dyes and Pigments: Their Structure and Properties*.
- Gutierrez, V., y Gomez, S. (2020). Las barrancas de la ciudad de Puebla. *RD-ICUAP*, 6(17)(1), 98–113.
- Hagerman, A. E. (2002). *Tannin Handbook*. doi: 10.1021/ES062637+
- Han, F., Kambala, V. S. R., Srinivasan, M., Rajarathnam, D., y Naidu, R. (2009). Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis A: General*, 359(1-2), 25–40. doi: 10.1016/j.apcata.2009.02.043
- Harter, R. D. (1986). Adsorption phenomena. *Adsorption phenomena.*, 17–161. doi: 10.1002/9780470611296.ch1
- Herrera, L. G., Morales, M. J. C., y Mendoza, E. O. O. (2003). Regiones naturales y de planeación para el estado de puebla. *Análisis económico*, 18(37), 257–296.
- Ho, T. C., Ghai, A. R., Guo, F., Wang, K. S., y Hopper, J. R. (1998). Adsorption and desorption of mercury on sorbents at elevated temperatures. *Combustion Science and Technology*, 134(1-6), 263–289. doi: 10.1080/00102209808924136
- Hoffmann, H., Platzer, C., y Winker, M. (2011). *Revisión Técnica de Humedales Artificiales de flujo subsuperficial para el tratamiento de aguas grises* (1st ed.). Eschborn: Agencia de Cooperación Internacional de Alemania, GIZ.
- Hong Lei, A. P. G. D. (2008). Environmentally Friendly Mixed Tannin/Lignin Wood Resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 107(1), 203–209. doi: 10.1002/app
- Hugg Stott, T. (1377). Irving Langmuir. *Biogr. Mem. Fell. R. Soc.*, 4, 167–184.
- Ingenier, C. S. D. E., Agrarias, a. S., Calidad, S., Alimentos, D. E., Hernando, D., Almeida, A., ... Dom, I. N. (2013). Los taninos de la madera en el envejecimiento de vinos.
- Isotherms, S. A., y Areas, S. S. (1958). Giles, MacEwan, Nakhwa, and Smith. 3973 786. Studies in Adsorption. Part XI.* A System. , 846.
- Katheresan, V., Kansedo, J., y Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4676–4697. Descargado de <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060> doi: 10.1016/j.jece.2018.06.060

- Khanbabaee, K., y van Ree, T. (2001). Tannins: Classification and definition. *Natural Product Reports*, 18(6), 641–649. doi: 10.1039/b101061l
- Km, S. R. (2010). *Ficha de datos de seguridad* (Vol. 2) (n.º 1907). Descargado de <https://hybris-static-assets-production.s3-eu-west-1.amazonaws.com/sys-master/pdfs/h96/hc3/96736302WB-MSDS-2601489-1-1-1.PDF>
- Krishnaiah, D., Anisuzzaman, S. M., Bono, A., y Sarbatly, R. (2013). Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol (TCP) onto activated carbon. *Journal of King Saud University - Science*, 25(3), 251–255. Descargado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.jksus.2012.10.001> doi: 10.1016/j.jksus.2012.10.001
- Kumar, M., Borah, P., y Devi, P. (2020). Priority and emerging pollutants in water. *Inorganic Pollutants in Water*, 33–49. doi: 10.1016/b978-0-12-818965-8.00003-2
- L., A. A. (2003). *Ecología Química*. México: Editorial Plaza y Valdés.
- Laksmi, M. P., Nurani, D. A., y Rahayu, D. U. (2020). Polymerization of the tannin extract from the leave of *Acacia mangium* and its application as an adsorbent for the removal of lead. *Journal of Physics: Conference Series*, 1442(1). doi: 10.1088/1742-6596/1442/1/012058
- Lecca, R., y Lizama, R. (2014). Caracterización de las aguas residuales y la demanda bioquímica de oxígeno. *Industrial Data*, 17(1), 11.
- León-garcía, G. J., Razo-flores, E., y Cervantes, F. J. (2007a). Propiedades catalíticas del humus y su potencial aplicación en la degradación de contaminantes prioritarios. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 3(2), 118–128.
- León-garcía, G. J., Razo-flores, E., y Cervantes, F. J. (2007b). Propiedades catalíticas del humus y su potencial aplicación en la degradación de contaminantes prioritarios. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 3(2), 118–128.
- Leriche, G., Budin, G., Brino, L., y Wagner, A. (2010). Optimization of the azobenzene scaffold for reductive cleavage by dithionite; development of an azobenzene cleavable linker for proteomic applications. *European Journal of Organic Chemistry*(23), 4360–4364. doi: 10.1002/ejoc.201000546
- Liang, F. (2006). The Penetration Rate into Pelt of Waxberry Vegetable Extracts with Different Tannin Content. *West Leather*, 91(2), 20–22. doi: 10.1016/S0377-8401(01)00228-0
- Lipskikh, O. I., Korotkova, E. I., Khristunova, Y. P., Barek, J., y Kratochvil, B. (2018). Sensors for voltammetric determination of food azo dyes - A critical review. *Electrochimica Acta*, 260, 974–985. Descargado de <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.027> doi: 10.1016/j.electacta.2017.12.027
- Liu, J., Yu, Z., Li, Q., Lv, Y., Lin, C., Huang, J., ... Liu, M. (2021). Adsorption behavior of gardenia yellow pigment on embedded spherical cellulose adsorbent. *RSC Advances*, 11(8), 4407–4416. doi: 10.1039/d0ra09796a
- López, J. (2015). Ecuación de Langmuir en líquidos. *Educación Química*.
- Mahmoodi, N. M., Hayati, B., y Arami, M. (2012). Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of ternary system dye removal using a biopolymer. *Industrial Crops and Products*, 35(1), 295–301. Descargado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.07.015> doi: 10.1016/j.indcrop.2011.07.015
- Marcano, D. (2018). *Introducción a la Química de los Colorantes*.
- Margenau, H. (1939). Van der waals forces. *Reviews of Modern Physics*, 11(1), 1.
- Maria Rahman, M., Akter, N., Karim, M. R., Ahmad, N., Rahman, M. M., Siddiquey, I. A., ... Hasnat, M. A. (2014). Optimization, kinetic and thermodynamic studies for removal of Brilliant Red (X-3B) using Tannin gel. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 76–83. Descargado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.11.023> doi: 10.1016/j.jece.2013.11.023
- Mestanza, M. (2012). *Estudio De Materiales Adsorbentes Para el Tratamiento de Aguas Contaminadas con Colorantes* (Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid). Descargado de <https://eprints.ucm.es/15692/1/T33799.pdf>
- Mingshu, L., Kai, Y., Qiang, H., y Dongying, J. (2006). Biodegradation of gallotannins and ellagitannins. *Journal of Basic Microbiology*, 46(1), 68–84. doi: 10.1002/jobm.200510600
- Morisada, S., Rin, T., Ogata, T., Kim, Y. H., y Nakano, Y. (2011). Adsorption removal of boron in aqueous solutions by amine-modified tannin gel. *Water Research*, 45(13), 4028–4034. Descargado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.010> doi: 10.1016/j.watres.2011.05.010
- Murillo, C. A. (2015). APLICACIÓN DE MODELOS PARA LA GENERACIÓN DE LA ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE METANO EN UNA MUESTRA DE SHALE Y SU IMPACTO EN EL CÁLCULO DE RESERVAS. *El Reventón Energético*, 13, 131–140.

- Nakano, Y., Takeshita, K., y Tsutsumi, T. (2001). Adsorption mechanism of hexavalent chromium by redox within condensed-tannin gel. *Water Research*, 35(2), 496–500. doi: 10.1016/S0043-1354(00)00279-7 (No Title). (s.f.). Descargado de <http://www.ambiente-ecologico.com/ediciones/informesEspeciales/InformeSobreIn>
- Nykänen, H., y Koricheva, J. (2004). Damage-induced changes in woody plants and their effects on insect herbivore performance: A meta-analysis. *Oikos*, 104(2), 247–268. doi: 10.1111/j.0030-1299.2004.12768.x
- Oscik, J. (1982). *Adsorption* (1st ed.; I. L. Cooper, Ed.). New York: John Wiley & Sons Inc.
- PADHPOT. (2020). *Desarrollo del Estado Hidraulico de Puebla*. Descargado de <http://www.agua.unam.mx/padhpot/puebla.html>: :text=Los recursos hídricos de Puebla,el centro del territorio poblano.
- Peiró Prades, S. (2019). Metodología de análisis de las tintas ferrogálicas. *ResearchGate*(January), 1–4.
- Peña, M. E. D. L., Ducci, J., y Zamora, V. (2013). Tratamiento de aguas residuales en México. *Nota Técnica #IDB-TN-521*, 42.
- Picchio, V., Cammisotto, V., Pagano, F., Carnevale, R., y Chimenti, I. (2020). We are IntechOpen, the world's leading publisher of Open Access books Built by scientists, for scientists TOP 1%. *Intechopen*(Cell Interaction - Regulation of Immune Responses, Disease Development and Management Strategies), 1–15. Descargado de <https://www.intechopen.com/books/advanced-biometric-technologies/liveness-detection-in-biometrics>
- Pizzl, A. (1982). Condensed tannins for adhesives. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 21(3), 359–369. doi: 10.1021/i300007a005
- Pockels, A. (1892). On the Relative Contamination of the Water-Sufaces by Equal Quantities of Different Substances. *Nature*, 46(1192), 418–419.
- Pockels, A. (1893). Relations between the surface-tension and relative contamination of water surfaces. *Nature*, 48(1233), 152–154. doi: 10.1038/048152a0
- Pockels, A. (1894). On the spreading of oil upon water. *Nature*, 50(1288), 223–224.
- Pockels, A., y Rayleigh, L. (1891). Surface Tension. *Nature*, 43(1115), 437.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B.-c., Zhang, Q.-j., Zhang, W.-m., y Zhang, Q.-x. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 10(5), 716–724.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., y Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 70–80. Descargado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047> doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.047
- Rahmani, H., Lakzian, A., Karimi, A., y Halajnia, A. (2020). Efficient removal of 2, 4-dinitrophenol from synthetic wastewater and contaminated soil samples using free and immobilized laccases. *Journal of environmental management*, 256, 109740.
- Ramirez, A. (2009). Hidrolisis de la hoja de maíz con NaOH para la obtención de azúcares fermentables. En (p. 43830).
- Ramos, D. S. (s.f.). *INGENIERÍA AMBIENTAL Calidad de las aguas Tema 10. Contaminación del Agua* (Inf. Téc.).
- Ramos-Ramírez, E., Martínez-Gómez, C., Tzompantzi-Morales, F., Del Ángel-Montes, G. A., Mendoza-Damián, G., y Gutiérrez-Ortega, N. L. (2015). Degradación del 2,4,6-triclorofenol usando hidrotalcitas calcinadas Mg/Al como fotocatalizadores. *Superficies y Vacío*, 28(3), 92–98.
- Raymond Chang; Goldsby, K. (2018). *QUÍMICA Duodécima edición* (n.º 2017). Reviews usan. (1984). , 20852.
- Ricci, A., Olejar, K. J., Parpinello, G. P., Kilmartin, P. A., y Versari, A. (2015). Application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in the characterization of tannins. *Applied Spectroscopy Reviews*, 50(5), 407–442. doi: 10.1080/05704928.2014.1000461
- Rivas, F. C. (2014). Isoterma De Langmuir Y Freundlich Como Modelos Para La Adsorción De Componentes De Ácido Nucleico Sobre Wo3. *SABER. Revista Multidisciplinaria del Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente*, 26(1), 43–49.
- Rivera, F., y Díaz, K. (2015). *Dimensionamiento de un humedal artificial como alternativa para el tratamiento de las aguas residuales en la Universidad Nacional de Ucayali* (Tesis Doctoral). Descargado de <http://repositorio.unu.edu.pe/bitstream/handle/UNU/2303/000002057T.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

- Robinson, T., Mc Mullan, G., y Marchant, R. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77(3), 247–255. doi: 10.1504/IJEP.2004.004190
- Rodriguez, P. (1012). Émilie de Châtelet. Una apasionada en el siglo de las luces. *Journal of Feelsynapsis (JoF)*, 8, 22–26.
- Rodríguez-Couto, S., Osmá, J. F., y Toca-Herrera, J. L. (2009). Removal of synthetic dyes by an eco-friendly strategy. *Engineering in Life Sciences*, 9(2), 116–123. doi: 10.1002/elsc.200800088
- Rodríguez-Espinoza, P., Morales-García, S., Jonathan, M., Navarrete-Lopez, M., Bernal-Campos, A., Gonzales, C., y Muñoz-Sevilla, N. (2011). Servicio Ambiental de la Presa Valsequillo para las cuencas de los Ríos del Atoyac-Sahuapan y Alseseca, Puebla, Tlaxcala, México. *Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC). Secretaría de medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT)*, 1–10. Descargado de http://www.inecc.gob.mx/descargas/cuencas/2011_cnh2_mon_rodriguez.pdf
- Roquerol, F. (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and Applications* (2nd ed.). Oxford: Elsevier Ltd.
- Rubio, J., Rodríguez, M., Díez, J., y Oteo, J. (1986). Determinación de calores isostéricos de adsorción de vidrios silicobóricos. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 25(1), 19–24.
- Ruthven, D. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York: John Wiley & Sons Inc.
- Sainz, Arianee. (2008). *Adsorción y Separación de n-alcanos en Hexacianoboratos de Metales de Transición* (Tesis Doctoral no publicada). Instituto Politécnico Nacional.
- Saiyad, M., Shah, N., Joshipura, M., Dwivedi, A., y Pillai, S. (2024). Modified biopolymers in wastewater treatment: A review. *Materials Today: Proceedings*.
- Sánchez-Martín, J., Beltrán-Heredia, J., Delgado-Regaña, A., Rodríguez-González, M. A., y Rubio-Alonso, F. (2013a). Adsorbent tannin foams: New and complementary applications in wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 228, 575–582. doi: 10.1016/j.cej.2013.05.009
- Sánchez-Martín, J., Beltrán-Heredia, J., Delgado-Regaña, A., Rodríguez-González, M. A., y Rubio-Alonso, F. (2013b). Optimization of tannin rigid foam as adsorbents for wastewater treatment. *Industrial Crops and Products*, 49, 507–514. doi: 10.1016/j.indcrop.2013.05.029
- Sánchez-Martín, J., Beltrán-Heredia, J., y Gibello-Pérez, P. (2011). Adsorbent biopolymers from tannin extracts for water treatment. *Chemical Engineering Journal*, 168(3), 1241–1247. doi: 10.1016/j.cej.2011.02.022
- Sarkar, S., Banerjee, A., Halder, U., Biswas, R., y Bandopadhyay, R. (2017). Degradation of synthetic azo dyes of textile industry: a sustainable approach using microbial enzymes. *Water Conservation Science and Engineering*, 2, 121–131.
- Sarkar, S., Ponce, N. T., Banerjee, A., Bandopadhyay, R., Rajendran, S., y Lichtfouse, E. (2020). *Green polymeric nanomaterials for the photocatalytic degradation of dyes: a review* (Vol. 18) (n.º 5). doi: 10.1007/s10311-020-01021-w
- Sarkar, S., Torres Ponce, N., Banerjee, A., Rajib Bandopadhyay, , Rajendran, S., y Lichtfouse, E. (2020). Green polymeric nanomaterials for the photocatalytic degradation of dyes: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18, 1569–1580. Descargado de <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01021-w> doi: 10.1007/s10311-020-01021-w
- Saxena, R. K., Sharmila, P., y Singh, V. P. (1995). Microbial degradation of tannins. *Progress in Industrial Microbiology*, 32(C), 259–270. doi: 10.1016/S0079-6352(06)80038-X
- Schofield, P., Mbugua, D., y Pell, A. (2001). Analysis of condensed tannins: a review. *Animal feed science and technology*, 91(1-2), 21–40.
- Seabra, I. J., Chim, R. B., Salgueiro, P., Braga, M. E., y de Sousa, H. C. (2018). Influence of solvent additives on the aqueous extraction of tannins from pine bark: potential extracts for leather tanning. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93(4), 1169–1182.
- SEMARNAT. (2017). *Humedales Mexicanos Inscritos en el Convenio Ramsar*. Descargado de http://dgeiawf.semarnat.gob.mx:8080/ibi_apps/WFServlet?IBIF_ex=D3BIODIV0106IBIC_user=dgeiawfIBIC_pass=dgeiawfNOMBREENTIDAD=NOMBREANIO = *NOMBREANIO = *
- Seow, T. W., Lim, C. K., Nor, M. H. M., Mubarak, M. F. M., Lam, C. Y., Yahya, A., y Ibrahim, Z. (2016). Review on wastewater treatment technologies. *Int. J. Appl. Environ. Sci*, 11(1), 111–126.
- Sharma, K. P., Sharma, S., Sharma, S., Singh, P. K., Kumar, S., Grover, R., y Sharma, P. K. (2007).

- A comparative study on characterization of textile wastewaters (untreated and treated) toxicity by chemical and biological tests. *Chemosphere*, 69(1), 48–54. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.04.086
- Shen, H. Y., Chen, Z. X., Li, Z. H., Hu, M. Q., Dong, X. Y., y Xia, Q. H. (2015). Controlled synthesis of 2,4,6-trichlorophenol-imprinted amino-functionalized nano-Fe₃O₄-polymer magnetic composite for highly selective adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 481, 439–450. Descargado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.06.007> doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.06.007
- Shindhal, T., Rakholiya, P., Varjani, S., Pandey, A., Ngo, H. H., Guo, W., ... Taherzadeh, M. J. (2021). A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater. *Bioengineered*, 12(1), 70–87. doi: 10.1080/21655979.2020.1863034
- Shokrollahi, A., Abbaspour, A., Azami Ardekani, Z., Malekhosseini, Z., y Alizadeh, A. (2012). CPE-Paptode as a new technique for determination of dyes: Application for determination of acid red 151. *Analytical Methods*, 4(2), 502–507. doi: 10.1039/c2ay05643g
- Shu, H. Y., Chang, M. C., Chen, C. C., y Chen, P. E. (2010). Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of Acid Blue 113 azo dye solution. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3), 499–505. Descargado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.064> doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.064
- Silva Da Rocha, M., Iha, K., Faleiros, A. C., Corat, E. J., y Suárez-Iha, M. E. V. (1998). Henry's law as a limit for an isotherm model based on a statistical mechanics approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, 208(1), 211–215. doi: 10.1006/jcis.1998.5779
- Simonin, J.-P. (2016a). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 300, 254–263.
- Simonin, J. P. (2016b). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 300, 254–263. Descargado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079> doi: 10.1016/j.cej.2016.04.079
- Sobre la pobreza de espíritu. Maestro Eckhart — Cabalgando al Tigre.* (s.f.). Descargado de <https://cabalgandoaltigre.wordpress.com/2006/06/06/sobre-la-pobreza-de-espiritu-maestro-eckhart/>
- Swenson, H., y Stadie, N. P. (2019). Langmuir's Theory of Adsorption: A Centennial Review. *Langmuir*. doi: 10.1021/acs.langmuir.9b00154
- Teresa, M. C. M., Eudave, H., Javier, C., y Valle, D. (2019). *Instituto Tecnológico de Aguascalientes Resumen* (Tesis Doctoral no publicada).
- Tien, C. (2019). *Introduction to Adsorption Basics, Analysis and Applications*. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/b978-0-12-816446-4.09991-7
- Tlapa Almonte, M., Bustamante González, A., Vargas López, S., Ramírez Valverde, B., Cervantes Gutiérrez, V., y Cruz Bello, G. (2019). *Factores del deterioro de las áreas naturales protegidas periurbanas del Valle de Puebla, México* (Vol. 35) (n.º 1). doi: 10.24201/edu.v35i1.1828
- Torrinha, M. B. Q. L. F., Babelo, H. A. M., Santos, S. C. R., Boaventura, R. A. R., y Botelho, C. M. S. (2020). Uptake and Recovery of Gold from Simulated Hydrometallurgical Liquors by Adsorption on Pine Bark Tannin Resin. *Water*, 12(12), 3456. doi: 10.3390/w12123456
- Toth, J. (2002). *Adsorption* (1st ed.). Florida: CRC Press.
- Toth, J. (2005). *Adsorption, Theory, Modeling and Analysis*. New York: Marcel Dekker Inc.
- UNESCO. (2017). *Informe Mundial sobre el desarrollo de los recursos hídricos de las Naciones Unidas 2017: Aguas Residuales, el recurso desaprovechado* (Inf. Téc.). Paris, Francia. Descargado de <http://www.unesco.org/new/es/natural-sciences/environment/water/wwap/wwdr/2017-wastewater-the-untap>
- Van Ness, H. (2007). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química* (7ma ed.). Mexico: Mc Graw Hill.
- Vázquez, G., González-Alvarez, J., Freire, S., López-Suevos, F., y Antorrena, G. (2001). Characteristics of Pinus pinaster bark extracts obtained under various extraction conditions. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 59(6), 451–456. doi: 10.1007/s00107-001-0246-0
- Wade, M., O'Brien, G. C., Wepener, V., y Jewitt, G. (2020). Risk Assessment of Water Quantity and Quality Stressors to Balance the Use and Protection of Vulnerable Water Resources. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 17(1), 110–130. doi: 10.1002/ieam.4356

- Wan Ngah, W. S., Teong, L. C., y Hanafiah, M. A. (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1446–1456. Descargado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.004> doi: 10.1016/j.carbpol.2010.11.004
- Whaley, L. A. (2003). *Women's history as scientists : a guide to the debates* (1st ed.). California, US: Controversies in science.
- Xiong, Z., Zhang, H., Zhang, W., Lai, B., y Yao, G. (2019). Removal of nitrophenols and their derivatives by chemical redox: A review. *Chemical Engineering Journal*, 359(November 2018), 13–31. Descargado de <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.111> doi: 10.1016/j.cej.2018.11.111
- Yagnesh. (2015). *Dyes and its classification*. Descargado de https://es.slideshare.net/sasiprasad/bacterial-staining?next_slideshow=1
- Yamjala, K., Nainar, M. S., y Ramiseti, N. R. (2016). Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry - A review. *Food Chemistry*, 192, 813–824. Descargado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.085> doi: 10.1016/j.foodchem.2015.07.085
- Yan, G., Viraraghavan, T., y Chen, M. (2001). A new model for heavy metal removal in a biosorption column. *Adsorption Science and Technology*, 19(1), 25–43. doi: 10.1260/0263617011493953
- Zebroski, B. (2015). *oikjsaodjsaodijaofijeo*. doi: 10.4324/9781315685830
- Zhao, R., Tan, C., Xie, Y., Gao, C., Liu, H., y Jiang, Y. (2011). One step synthesis of azo compounds from nitroaromatics and anilines. *Tetrahedron Letters*, 52(29), 3805–3809. Descargado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.05.054> doi: 10.1016/j.tetlet.2011.05.054
- (2018). “obtención y caracterización de biosorbentes a base de corteza de eucalipto, para la remoción de los colorantes bb9, ab74 y rb4” tesis (Tesis Doctoral no publicada).