



# BUAP

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

“OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIOSORBENTES A  
BASE DE CORTEZA DE EUCALIPTO, PARA LA REMOCIÓN  
DE LOS COLORANTES BB9, AB74 Y RB4”

---

TESIS

Presenta:

JOSÉ ANTONIO BENAVIDES PAREDES

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN QUÍMICO FARMACOBIOLOGO

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. MARÍA ANA PÉREZ CRUZ

MAYO 2018



**BUAP** Puebla, Pue. a 16 de Junio de 2017

**C. BENAVIDES PAREDES JOSÉ ANTONIO  
PRESENTE**

Toda vez que se cuenta con la aprobación del Coordinador del Área de Físico-Química,

DRA. MARIAANA PEREZ CRUZ, Director de Tesis,

se le comunica la autorización de su anteproyecto de tesis denominado:

**"OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIOSORBENTES A BASE DE  
CORTEZA DE EUCALIPTO , PARA LA REMOCIÓN DE LOS COLORANTES  
BB9, AB74 Y RB4"**

Y con esta fecha se registra en los archivos de la Dirección de esta Facultad,  
para los fines legales a los que haya lugar

Atentamente

"Pensar bien para vivir mejor"

**DR. JORGE RAÚL CERNA CORTEZ  
DIRECTOR**



Facultad  
de Ciencias  
Químicas

San Claudio No. 1, Edificio FCQ-9  
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel  
Puebla, Pue. C.P. 72540  
01 (222) 229 55 00 Ext. 7390 y 01 (222) 244 31 06



**BUAP**

**DR. JORGE RAÚL CERNA CORTEZ**  
**DIRECTOR DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**  
**PRESENTE**

Los que suscriben, integrantes de la Comisión Revisora de la Tesis del alumno de la carrera de QUIMICO FARMACOBIOLOGO  
**BENAVIDES PAREDES JOSÉ ANTONIO**

realizada en el area de Físico-Química, comunican a Ud. la aprobación de la misma con la siguiente redacción:

**"OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIOSORBENTES A BASE DE CORTEZA DE EUCALIPTO, PARA LA REMOCIÓN DE LOS COLORANTES BB9, AB74 Y RB4"**

Se extiende la presente, para los usos que al interesado convengan, a los 11 días del mes de Abril de 2018

Atentamente

"Pensar bien para vivir mejor"

  
DRA. MARÍA M. MARGARITA TEUTLI LEÓN

  
DRA. DELIA LOPEZ VELAZQUEZ

  
DRA. FLOR PILAR PINEDA GARCIA

C.c.p. Archivo

Vo.Bo.  




Facultad  
de Ciencias  
Químicas

San Claudio No. 1, Edificio FCQ-9  
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel  
Puebla, Pue. C.P. 72540  
01 (222) 229 55 00 Ext. 7390 y 01 (222) 244 31 06



**BUAP** Puebla, Pue. a 10 de Abril de 2018

DRA. MARÍA M. MARGARITA TEUTLI LEÓN *Margarita Teutli León*

DRA. DELIA LOPEZ VELAZQUEZ *Delia Lopez Velazquez*

DRA. FLOR PILAR PINEDA GARCIA *Flor Pilar Pineda Garcia*

Con toda atención comunico a Uds. que se les propone como integrantes de la Comisión Revisora de Tesis que presenta el (la) Pasante de la Carrera de QUIMICO FARMACOBIOLOGO

**BENAVIDES PAREDES JOSÉ ANTONIO**

cuyo título es :

**"OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIOSORBENTES A BASE DE CORTEZA DE EUCALIPTO, PARA LA REMOCIÓN DE LOS COLORANTES BB9, AB74 Y RB4"**

Realizada en el Area de Físico-Química;

asimismo, les ruego que a la brevedad posible emitan el dictamen correspondiente.

Atentamente

"Pensar bien para vivir mejor"

**DR. JORGE RAÚL CERNA CORTÉS**

**DIRECTOR**



**C.c.p. Archivo**

Facultad de Ciencias Químicas | San Claudio No. 1, Edificio FCQ-9  
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel  
Puebla, Pue. C.P. 72540  
01 (222) 229 55 00 Ext. 7390 y 01 (222) 244 31 06

## Dedicatoria

Dedico este trabajo principalmente a mi madre Perla Paredes por ser la mejor mamá del mundo, por todo su amor, por el apoyo que me ha dado, por su tiempo y esfuerzo. Porque siempre nos anima a ir más lejos.

A mi hermana porque es mi monstruo favorito XD

A mi súper abue, a mi familia por todo el apoyo y la confianza que me han brindado, porque siempre han estado ahí y van a estar para los buenos y malos momentos.

A mis amigos, a Jair, a Salma, Mariana, Daniel, Antonio, Mónica, Mario, Vampiro, Harim, Dolya, Beto y mis demás compas con los que pasé buenos momentos durante la carrera.

A mis compañeros y amigos del laboratorio Mayra, Ayesha, Eric, Lupita, Boni, Abner por darme consejos y compartir su sabiduría y sus memes conmigo.

A Sensei Damian y Sensei Alejandro por sus consejos y por el tiempo que me han dedicado, por motivarme a ser constante y perseverar.

A Sifu Isaí por sus enseñanzas que son para toda la vida.

A los héroes en los que creo y que fueron fuente de motivación para no rendirme jamás: Naruto, Akisame, Jiraiya, Hall Jordan y muchos otros que le dan acción, emoción y reflexión al mundo.

A la Dra. María Ana Pérez Cruz por haberme aceptado en el laboratorio por ser mi guía en el tiempo que he estado en el laboratorio y por su paciencia infinita de maestra Zen XD

# Índice

Introducción:.....	7
Planteamiento del Problema .....	9
Justificación.....	9
Hipótesis.....	10
Objetivos .....	11
Objetivo General: .....	11
Objetivos particulares:.....	11
1. Antecedentes .....	12
1.1. Agua.....	12
1.1.1. Contaminación del agua.....	13
1.1.2 Contaminación por colorantes textiles:.....	18
1.2 Clasificación de los colorantes:.....	19
1.2.1 Colorantes BB9 .....	21
1.2.2 Colorante AB74.....	22
1.2.3 Colorante 1.2.3.....	23
1.3 Taninos .....	25
1.3.1 Taninos condensados e hidrolizables .....	27
1.3.2 Fuente de Taninos (Eucalipto): .....	30
1.3.3 Taninos como biosorbentes: .....	33
2. Marco Teórico .....	36
2.1 Fenómeno de adsorción: .....	36
2.1.1 Tipos de adsorción .....	38
2.1.2 Modelos cinéticos de adsorción .....	38
2.1.2.1 Modelo de pseudo-primer orden (Lagergren).....	39
2.1.2.2 Modelo de pseudo-segundo orden (Ho).....	39
2.1.3 Isotermas de adsorción .....	41
2.1.3.1 Modelo de Henry .....	44
2.1.3.2 Modelo de Langmuir.....	44

2.1.3.3 Modelo de Freundlich.....	44
2.1.3.4 Modelo de Sips.....	45
2.1.3.5 Regresión lineal y no lineal .....	46
3. Parte Experimental.....	48
3.1 Preparación de la materia prima .....	48
3.2. Obtención de Biosorbente.....	48
3.2.1 Identificación de taninos.....	48
3.2.2 Cuantificación de taninos .....	49
3.2.3 Extracción de Taninos.....	51
3.2.4 Elaboración de los geles .....	52
3.3 Selección del mejor biosorbente .....	53
3.4 Caracterización del biosorbente.....	54
3.4.1 Espectrofotometría Infrarroja.....	54
3.4.2 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	54
3.4.3 Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX).....	54
3.4.4 Determinación del Punto de Carga Cero (PCC).....	55
3.5 Pruebas de sorción .....	55
3.5.1 Relación masa-volumen.....	55
3.5.2 Cinéticas de sorción.....	55
3.5.3 Isotermas de sorción .....	56
4. Resultados y Discusión .....	56
4.1 Identificación de taninos.....	56
4.2 Cuantificación de taninos .....	58
4.3 Extracción de taninos.....	58
4.4 Elaboración de los geles .....	59
4.5 Selección del mejor biosorbente .....	60
4.6 Caracterización del biosorbente.....	67
4.6.1 Caracterización por espectroscopia FTIR .....	67
Conclusiones:.....	80
Bibliografía .....	81

## Introducción:

Una de las mayores preocupaciones de la actualidad es la contaminación del agua, ya que es esencial para mantener la vida de todos los organismos vivos además de que es de suma importancia para el desarrollo de las actividades humanas.

Dentro de las actividades industriales se encuentra la actividad textil, actividad que despierta muchas preocupaciones en materia medioambiental ya que el desarrollo de esta requiere de grandes cantidades de agua, por ejemplo para llevar a cabo los procesos de lavado y deslavado se requieren de grandes volúmenes de agua que al final de proceso contienen elevadas cantidades de compuestos orgánicos, inorgánicos y/o sólidos en suspensión.

Entre los métodos se han desarrollado para eliminar los contaminantes del agua están la coagulación-floculación, la oxidación, los tratamientos biológicos, el intercambio iónico, los procesos de membrana y la adsorción. Esta última es considerada como uno de los métodos más viables por su simplicidad y capacidad para remover diferentes solutos en solución.

Para la remoción de colorantes en solución se utilizan diferentes materiales como el carbón activado (granulado, tamizado, comercial), materiales silíceos, zeolitas y biosorbentes (quitina y el quitosano, turba, biomasa, alginatos, taninos, etc.). En los últimos el empleo de los biosorbentes años ha tomado una mayor relevancia debido a que la mayoría se obtienen de materiales provenientes de productos secundarios agrícolas o residuos industriales de madera, de modo que para ser usados como adsorbentes su modificación sea mínima.

En este trabajo se propone la obtención de un biosorbente tánico a partir de la corteza de eucalipto y se aplicará para la remoción de colorantes. En el método desarrollado se buscaron las condiciones óptimas para obtener mayor rendimiento en la extracción de taninos de eucalipto haciendo uso de NaOH y la polimerización

de taninos para obtener el biosorbente, este fue usado en el estudio de la adsorción de los colorantes azul básico 9 (BB9) azul ácido 74 (AB74) y azul reactivo 4 (RB4), los cuales son usados principalmente en el teñido de las prendas de mezclilla.

## Planteamiento del Problema

En la ciudad de Puebla existen diversas industrias textiles que vierten sus desechos sin un tratamiento previo sobre los ríos de la ciudad, este tipo de contaminantes repercute directamente sobre la biota de los ríos además de que es la misma agua con las que se riegan los campos de las ciudades vecinas acumulando estos contaminantes en el suelo y los alimentos.

## Justificación

El desarrollo de este trabajo se enfoca en la elaboración de un biosorbente ecológico y la búsqueda de sus condiciones óptimas de adsorción para limpiar el agua residual de la industria textil antes de ser vertida en los ríos.

## Hipótesis

Los tanigeles preparados a partir de la extracción de taninos condensados de la corteza de eucalipto serán capaces de remover colorantes ácidos, básicos y reactivos en solución, debido a la gran cantidad de grupos funcionales en su estructura.

## Objetivos

### *Objetivo General:*

Elaborar biosorbentes a partir de taninos condensados de corteza de eucalipto para remover colorantes en solución.

### *Objetivos particulares:*

- Recolectar la materia prima (corteza de eucalipto).
- Recuperar los taninos condensados de la corteza.
- Elaborar los biosorbentes con taninos de eucalipto.
- Caracterizar fisicoquímicamente el mejor biosorbente.
- Estudiar la velocidad de adsorción de los colorantes BB9, AB74 y RB4 en los biosorbentes.
- Determinar la capacidad de adsorción del biosorbente para colorantes BB9, AB74 y RB4, mediante la construcción de isotermas de adsorción.
- Evaluar el desempeño del biosorbente en la remoción de colorantes.

# 1. Antecedentes

## 1.1. Agua

Es un argumento antiguo y sabido que el agua es sin duda el elemento esencial para el desarrollo de la vida (UNESCO, 2009). La historia de la humanidad está entrelazada a la habilidad con la que el ser humano ha encontrado diferentes formas de manipular las fuentes de agua. Desde los primeros agricultores que sembraban cerca de los ríos o dependían totalmente de la temporada de lluvias, pasando por las ciudades greco-romanas las cuales contaban con sistemas de drenaje, hasta las grandes construcciones, posteriores a la revolución industrial, para llevar agua a la gran población en aumento que la demandaba (Gleick, 2001).

En el planeta tres de cada cuatro trabajos dependen directamente del agua (Organización de las Naciones Unidas, 2006) siendo el agua de ríos el foco más explotado debido a que es el suministro de agua para los asentamientos urbanos, riego, generación de electricidad, y eliminación de desechos (Malmqvist, 2002). Según la Unesco alrededor de 663 millones de personas en el planeta carecen de fuentes adecuadas de agua potable esperando que la demanda mundial aumente en un 50% para el 2030 (UNESCO, 2017).

Hoy día, el agua debe ser apreciada como un elemento integrador que contribuya a dar paz a los mexicanos, para evitar conflictos y dar seguridad a todos; que colabore a ser un factor de justicia social, que todos los mexicanos tengan acceso al recurso de manera suficiente, asequible, de buena calidad y oportunidad para hacer valer el derecho humano previsto en el artículo 4to constitucional, que sea un elemento que contribuya a disminuir la pobreza en el país y que propicie el bienestar social (CONAGUA, 2014).

Uno de los mayores desafíos para el desarrollo sostenible, al que tienen que hacer frente los países como el México, consiste en asegurar que todas las personas tengan acceso fiable a suministros de agua. Esto significa que los recursos

hídricos deben gestionarse cuidadosamente, y apoyarse de herramientas que permitan una planeación acertada de los mismos (Morales, 2016).

La necesidad inmediata de agua en condiciones adecuadas de cantidad y calidad es un factor fundamental para una vida digna y condición indispensable para el crecimiento económico (Poverty Environment Partnership , 2006). El hecho de que no exista una gestión adecuada pone en riesgo a las habitantes que no tienen acceso a servicios públicos de calidad (C. D. I. Sepúlveda, 2016).

### *1.1.1. Contaminación del agua*

El agua abastecida después de ser utilizada se contamina. Así las aguas residuales se componen, básicamente, de un 99% de agua y un 1% de sólidos disueltos, suspendidos o coloidales. El vertido de aguas sin tratar o con tratamiento inadecuado tendrá consecuencias que se clasifican en tres categorías según tengan: i) efectos nocivos para la salud humana; ii) efectos ambientales negativos; iii) repercusiones desfavorables para las actividades económicas.

En promedio los países de ingresos altos tratan cerca del 70% de las aguas municipales e industriales que generan. Este promedio cae a un 38% en los países de ingresos medios-altos y a un 28% en países con ingresos medios-bajos. En los países de bajos ingresos solo se trata el 8%. Estas estimaciones sustentan la aproximación que se cita comúnmente que, en el mundo, más del 80% de las aguas residuales son vertidas sin tratamiento alguno (UNESCO, 2017).

En México, las estadísticas oficiales de nivel de saneamiento son engañosas, ya que actualmente cuando se habla de aumentar el porcentaje de agua residual tratada, los planes gubernamentales solo se refieren al agua colectada en los sistemas formales de alcantarillado municipal y que reciben tratamiento, pero no consideran las descargas industriales (María Eugenia de la Peña, 2013).

La cobertura en el tratamiento de agua residual industrial es de 19.3% según datos oficiales, pero son muy pocas las que plantas llevan a cabo un proceso

terciario (Aguilar O., 2014) es decir, aunque las plantas tratadoras de aguas residuales sirvan para quitar algunos contaminantes (residuos domésticos y biológicos) no pueden eliminar muchas de las sustancias químicas peligrosas que la industria general. Aunado a esta problemática, en el tratamiento del agua se generan lodos, los cuales suelen ser desechados en basureros (I. Labunska, 2010) o que al ser incinerados liberan al aire más sustancias peligrosas (M. Ahsopp, 2001).

Un ejemplo cercano es el Rio Atoyac que forma parte de la cuenca alta del Rio Balsas (Tlaxcala y Puebla). Este rio como muchos otros del país ha registrado un alto grado de deterioro debido a los asentamientos urbanos e industriales. El tipo de fábricas asentadas en la zona es alimentaria, textil, química, papelera, bebidas, hierro y acero, farmacéutica, curtido de pieles, metalmecánica, siderúrgica y servicios (CONAGUA, 2008). Los desechos de estas industrias más el uso indiscriminado de diversos fertilizantes químicos en el suelo de campos cercanos, terminan incorporándose a la cuenca del rio afectando plantas, animales y alimentos, así como alterando la sostenibilidad de la cadena trófica, provocando riesgos potenciales en la naturaleza y la sociedad (M. Waisberg, 2013).

Este rio, en especial, ha perdido su capacidad de oxigenarse, para sustentar la vida de peces y otras especies acuáticas. Entre los compuestos químicos que se han encontrado hay metales pesados extremadamente tóxicos como el mercurio o plomo (uno de los neurotóxicos del desarrollo más potentes); así mismo se encontraron solventes como benceno o cloroformo; compuestos como el cloruro de vinilo y disruptores hormonales como el DEHP (Bis-2-(Etilhexil) ftalato) (Greenpeace, 2014).

Otro estudio en el que se analizaron aguas residuales de origen urbano e industrial del rio Atoyac, registraron concentraciones de  $26.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de cloroformo,  $32.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de cloruro de metileno y  $5.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de tolueno. A su vez también reportaron niveles de  $4.22 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  de plomo y  $4.14 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  de cadmio en suelos agrícolas de Atlixco, Puebla, regados con el agua de este río (García-Nieto, 2011).

Los estudios referidos clasifican este río como contaminado con un valor 8 veces superior al límite de lo que la propia Conagua propone como aceptable (CONAGUA, 2008).

En la Figura 1.1 y 1.2 se reproducen dos gráficos con las concentraciones de metales pesados y otras sustancias presentes en el Río Atoyac, en el circuito industrial Quetzalcóatl y el Sedimento del río Atoyac, según Arellano y colaboradores. En la tabla 1.1 se muestra la presencia de algunos contaminantes presentes en el río Atoyac y el Río Lerma, ríos que presentan el mismo grado de contaminación proveniente de sus respectivos circuitos industriales (Greenpeace, 2014).

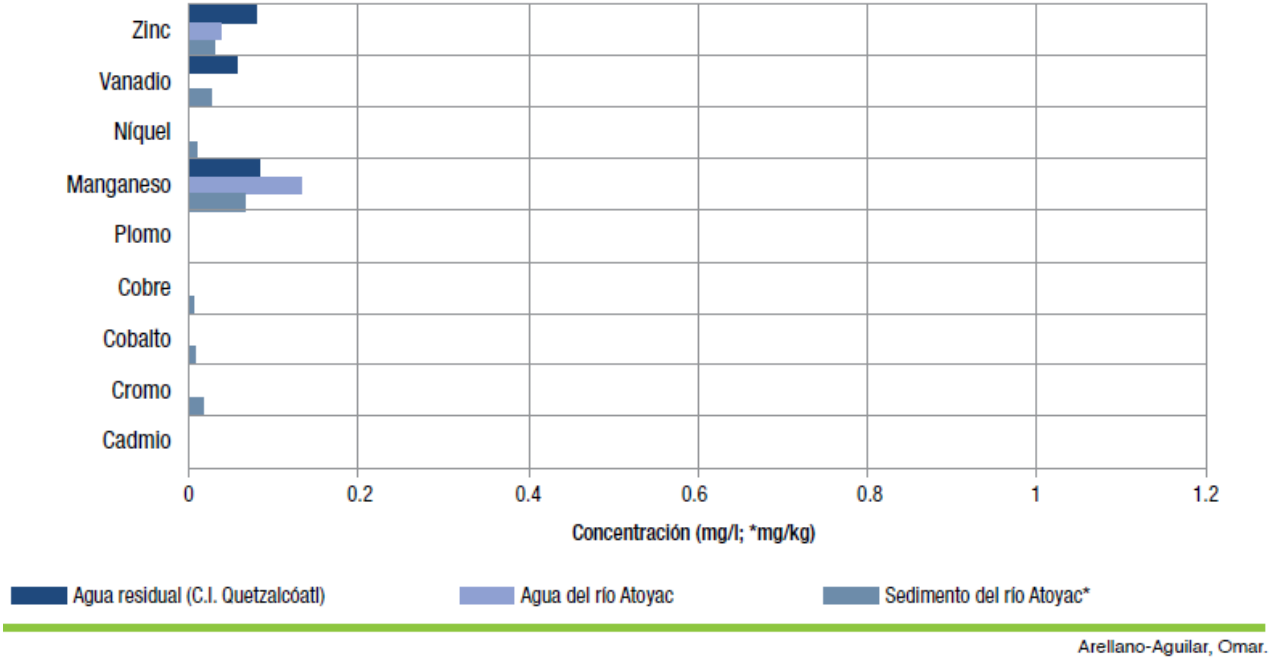


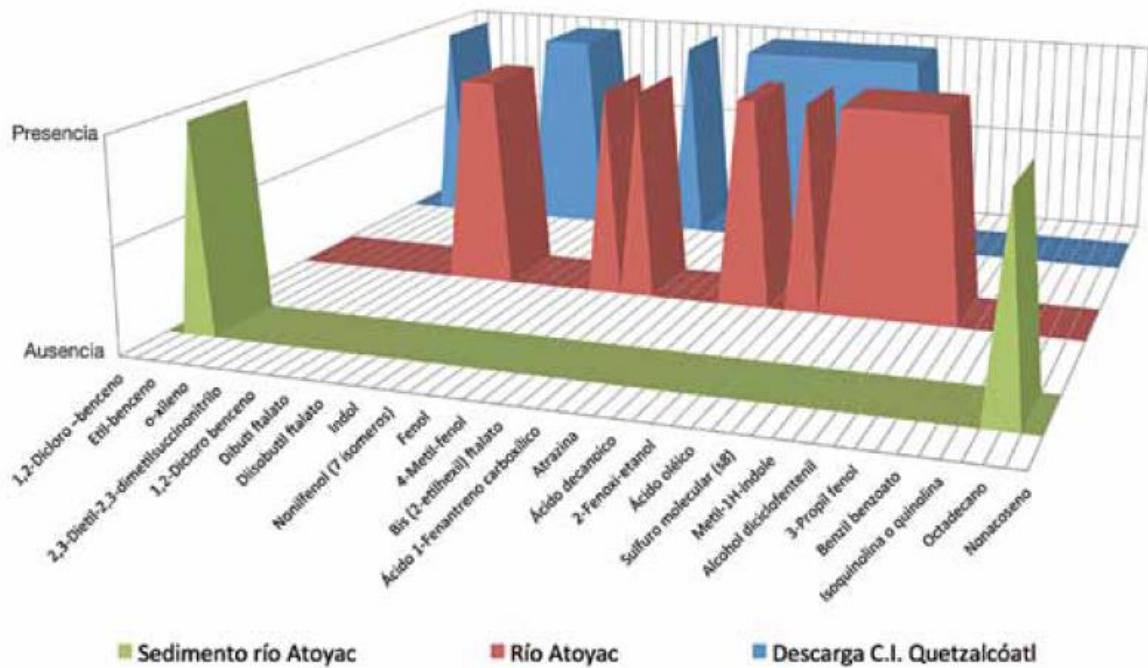
Figura 1.1. Muestras del Río Atoyac, Tlaxcala

Tabla 1.1. Contaminantes presentes en el Río Lerma y el Río Atoyac

Nombre Químico	C.I. Quetzalcóatl	Río Atoyac	Sed. Río Atoyac	Disruptor Hormonal	Cancerígeno
Ácido 3-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)propionico	X				
Atrazina	X				3
Ácido 4-hidroxi propil ester (propilparabeno) benzoico	X				
Ácido decanoico	X				
Ácido dodecanoico	X	X			
2-fenoxi-etanol	X	X			
Ácido hexadecanoico	X				
Ácido oleico	X				
Pentacloro-fenol	X			X	2B
Sulfuro molecular	X	X			
Ácido tetradecanoico	X	X			
Metil-1H- indole		X			
Di-n-butyl ftalato		X		X	
Alcohol diciclofentenil		X			
Ácido octadecanoico		X			
3-propil fenol		X		X	
Xileno, etil-0-tetrametil benceno-o-cimeno					3
Benzil benzoato					
Fluoranteno					3

Isoquinolina o quinolina					
Nonifenol etoxilado (7 isomeros)				X	
Etil benceno			X		2B
Octadecano			X		
Dimetil benceno					
Etil-benceno					2B
Nonacoseno					

Arellano-Aguilar, Omar.



Arellano-Aguilar, Omar.

Figura 1.2: Grafica de comparación de Presencia-Ausencia de sustancias en sedimento, descarga de la planta tratadora de aguas residuales y el río Atoyac

### 1.1.2 Contaminación por colorantes textiles:

Los problemas ambientales creados por la industria textil han recibido mayor atención en las últimas décadas porque es una de las industrias con mayor generación de efluentes contaminados (T. Robinson, 2001).

Las aguas residuales resultantes de estos procesos tienen impactos negativos en términos del Carbono Total (COT), la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), la Demanda Química de Oxígeno (DQO), sólidos en suspensión, salinidad, color, una amplia gama de pH (5-12) y la presencia de compuestos orgánicos persistentes, tales como los colorantes azoicos (I.I. Savin, 2008, J.C. Akan, 2009, T. Kuberan, 2011, R. Faryal, 2005), en consecuencia se ha resaltado la toxicidad además del deterioro estético debido a su naturaleza recalcitrante que da color a la masa de agua en la que se encuentra (Aguilar J. M., 2017). Esta característica daña a los organismos acuáticos, sobre todo a los que realizan procesos fotosintéticos los cuales constituyen la base de productores primarios que garantizan los flujos de energía a niveles tróficos superiores (Sharma, y otros, 2007).

Un estudio de ecotoxicidad acuática para colorantes muestra que existe una relación entre el porcentaje de mortalidad del organismo y de la longitud de onda de diferentes colorantes, un ejemplo se muestra en la figura 1.3, este estudio se realizó utilizando anilinas de uso en la industria de alimentos, utilizando como variable de respuesta la toxicidad expresada en forma porcentual, es decir, la reducción de la tasa de duplicación del microorganismo *Selenastrum Capricornutum* al ser expuesto a colorantes de diferente longitud de onda y diferente concentración de colorante (Gallo, 2017), encontrando que a mayor longitud de onda del colorante, la toxicidad aumenta.

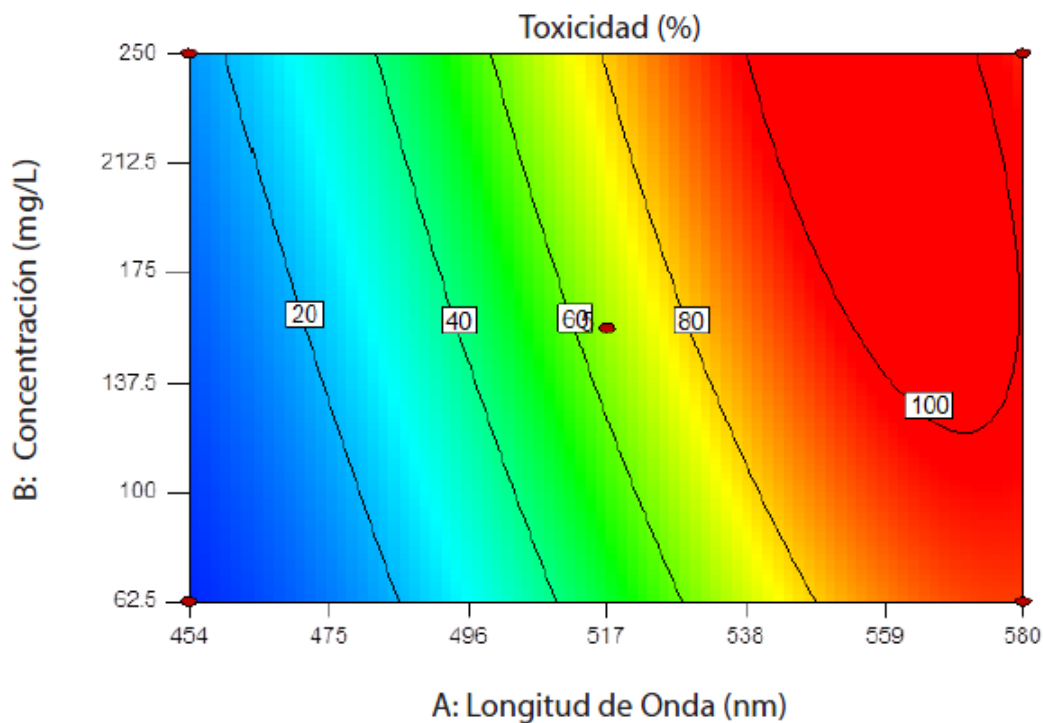


Figura 1.3: Porcentaje de toxicidad del microorganismo *Selenastrum Capricornutum* según la longitud de onda del colorante y su concentración.

### 1.2 Clasificación de los colorantes:

Los colorantes son compuestos coloridos que son usados para impartir color en diferentes sustratos, incluido el papel, piel, tela, madera y otro tipo de fibras (Gabriel H, 2008). Para que puedan ser usados como tal deben contar con las siguientes propiedades (Yagnesh, 2015):

- Solubilidad en el agua.
- Habilidad para ser absorbidos y retenidos por la fibra o enlazarse químicamente por ella.
- Capacidad de resistir a los lavados, limpieza en seco y la luz solar.

Estos compuestos han sido utilizados desde tiempos antiguos por ejemplo el colorante Índigo o el carmín se ha utilizado desde hace unos 5 000 años, así también un colorante obtenido de los cuerpos desecados de las hembras del insecto *Dactylopius coccus* llamado comúnmente como “cochinilla”. Los aztecas le llamaban “Nocheztli” que significa “sangre de tunas” debido al color rojo del pigmento, y que el insecto crece sobre las hojas de cierto género de cactus (María Dos Santos Afonso, 2014).

Una forma de clasificar a los colorantes es según su origen que puede ser de origen natural o sintético.

Los colorantes naturales se obtienen de especies vegetales, animales y minerales generalmente son polímeros con una gran cantidad de grupos funcionales y estructuras químicas orgánicas complejas (como ciclos y grupos aromáticos) (Han, 2009), se pueden clasificar según su estructura: antraquinonas, naftoquinonas, flavonas, indigoides, carotenoides, etc. (Saidman, 2002, Deepti, 1992).

Los colorantes sintéticos han sustituido enormemente a los colorantes naturales debido al bajo costo de producción y a que ofrecen un número mayor de nuevos colores (Gabriel H, 2008). Estos se han clasificado como colorantes ácidos, básicos, colorantes Azo, colorantes mordiente, etc. (Yagnesh, 2015)

Hoy en día la cantidad de colorantes naturales y sintéticos forman un grupo de más de 10 000 tipos diferentes de colorantes con estructuras químicas disponibles comercialmente (Arivoli S, 2008).

Tomando como referencia el diccionario de Oxford (Universidad de Oxford, 1999) es posible establecer diferencias entre los grupos de colorantes en función de la forma de aplicación del tinte o del soporte sobre el sustrato utilizado, de esta manera se presentan diferentes compuestos generadores de color como:

- Ácidos: Cuyo grupo cromóforo hace parte de un ion negativo, utilizado para teñir fibras proteicas (lana y seda) o poliamidas y fibras sintéticas. Son aplicados en industrias de alimentos, imprenta, cuero, madera y nylon. Son solubles en agua.
- Básicos: Los cuales poseen un grupo cromóforo que forma parte de un ion positivo (generalmente una sal de amina o un grupo imino ionizado), utilizados para teñir fibras acrílicas, en la síntesis de nylon modificado, poliéster modificado y muchos medicamentos solubles en agua.
- Dispersos: Tintes insolubles que se aplican formando una dispersión muy fina en el agua. Se utilizan para teñir acetato de celulosa y otras fibras sintéticas (poliéster y fibras de acrílico).
- Directos: Presentan una gran afinidad por materiales de algodón, rayón y otras fibras de celulosa, generalmente son sales de ácidos sulfónicos. Solubles en agua.
- Reactivos: Contienen grupos funcionales capaces de formar enlaces covalentes con el sustrato, usados para teñir fibras de celulosa y algodón, en general.
- Tina: Sustancias insolubles usadas para teñir algodón. Suelen presentar grupos cetónicos (C=O). Este grupo de colorantes es oxidado por acción del aire y precipitado en forma de pigmento sobre las fibras.

A continuación se describen en detalle los colorantes que se emplearon en este estudio.

### 1.2.1 Colorantes BB9

El **colorante BB9** (Basic Blue 9) denominado comúnmente como Azul de Metileno o Cloruro de Metiltionina (Wikipedia, 2017) es un colorante sintético miembro del grupo de colorantes básicos cuya  $\lambda_{\max}$  es a 665 nm (Moreno, 2012). Es el colorante más utilizado para los estudios de adsorción o degradación de colorantes en solución (Martín, 2011). Tiene una masa molar de 319 g mol<sup>-1</sup> (Santa Cruz, Biotechnology, 2017) y aunque es soluble en agua se disuelve mejor en ácido acético (Merck, 2017).

Su fórmula química es  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  cuyo nombre IUPAC es Cloruro de [7-(dimetilamino) fenotiacin-3-ilideno]-demitilazanio (Secula, 2011).

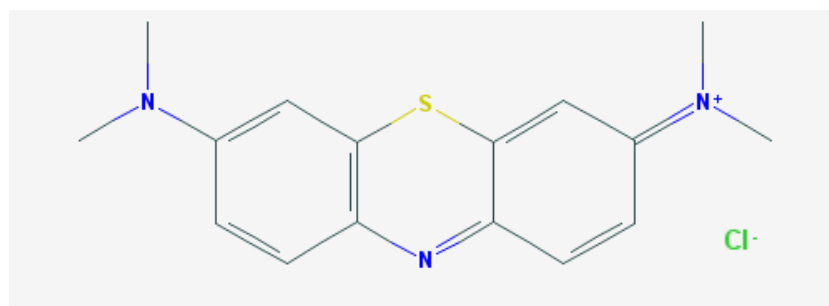


Figura 1.4: Estructura molecular del colorante BB9 (Basic Blue 9)

### 1.2.2 Colorante AB74

El **colorante AB74** (Acid Blue 74) conocido comúnmente como el Índigo Carmín es un colorante sintético perteneciente al grupo de los colorantes ácidos cuya  $\lambda_{max}$  es a 612 nm (Santa Cruz, Biotechnology , 2017). Se produce de forma natural en la savia del arbusto *Indigofera tinctoria*, aunque en la actualidad es producido de forma sintética. Su masa molar es de  $466.35 \text{ g mol}^{-1}$  y es altamente soluble en agua. Se suele utilizar como colorante alimentario en confitería, bebidas y helados, a nivel industrial se utiliza como detector de fugas de ozono y en medicina se utiliza para detectar fugas de líquido amniótico.

Su fórmula química es  $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$  cuyo nombre IUPAC es 3,3-dioxo-2,2-bi-indolilideno-5,5-disulfonato disódico (Nacional Center for Biotechnology Information, Pubchem, 2017).

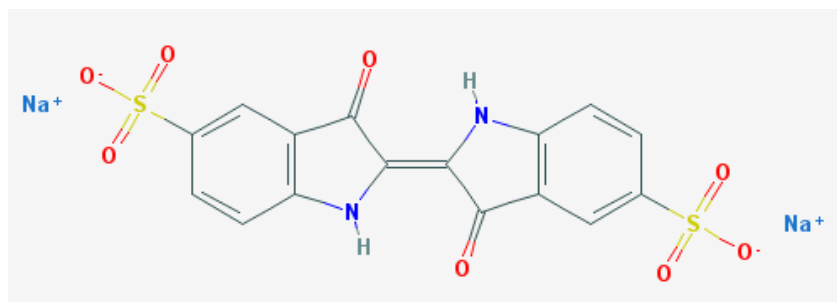


Figura 1.5: Estructura química del colorante AB74 (Acid Blue 74)

### 1.2.3 Colorante 1.2.3

El **colorante RB4** (Reactive Blue 4) es un colorante sintético que pertenece al grupo de los colorantes reactivo cuya  $\lambda_{\max}$  es de 595 nm (Nacional Center for Biotechnology Information, Pubchem, 2017). Tiene una masa molar de 637.43 g mol<sup>-1</sup> y es soluble en agua. Es ampliamente utilizado en la industria textil de la mezclilla.

Su fórmula química es C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> cuyo nombre IUPAC es Ácido 1-amino-4-[3-[(4,6-dicloro-1,3,5-triacin-2-il)amino]-4-sulfoanilino]-9,10-dioxoantraceno-2-sulfónico (Nacional Center for Biotechnology Information, Pubchem, 2017).

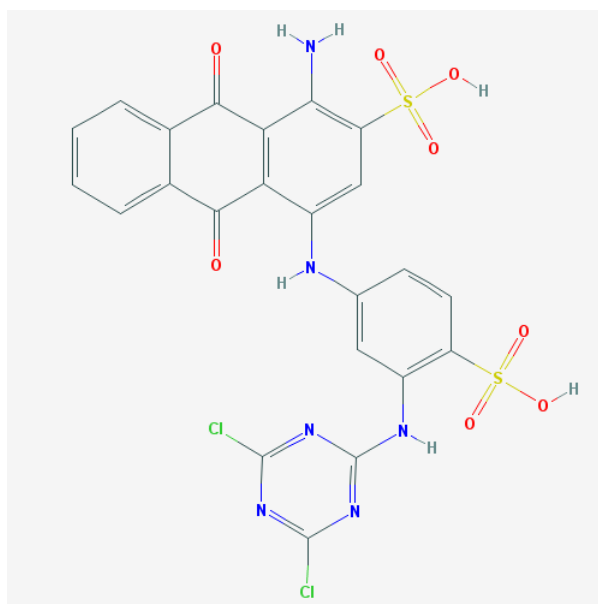


Figura 1.6: Estructura química del colorante RB4 (Reactive Blue 4)

Tabla 1.2: Propiedades físicas y químicas de los colorantes BB9, AB74 y RB4 (NCBI,2017)

Propiedad	BB9	AB74	RB4
Peso Molecular	319.851 g mol <sup>-1</sup>	466.346 g mol <sup>-1</sup>	637.419 g mol <sup>-1</sup>
Enlaces de Hidrogeno que puede dar	0	2	5
Enlaces de Hidrogeno que puede aceptar	4	10	14
Cuenta de enlaces rotativos	1	0	6
Área de Superficie Polar topológica	43.9 Å <sup>2</sup>	189 Å <sup>2</sup>	248 Å <sup>2</sup>
Carga Formal	0	0	0
Cuenta de enlaces covalentes	2	3	1
Cuenta de átomos pesados	21	30	41

En la Tabla 1.2 se pueden observar las propiedades físicas y químicas de los 3 colorantes a estudiar es importante resaltar el peso molecular y el área de superficie polar topológica como dos factores importantes en el proceso de adsorción ya que del tamaño dependerá la difusión sobre la superficie del

adsorbente y de la superficie dependerá la forma en que la molécula se acomode sobre la superficie del adsorbente.

### *1.3 Taninos*

Las plantas acumulan una serie de metabolitos secundarios, los cuales son clasificados según su ruta de síntesis como: fenilpropanoides, acetogeninas, terpenoides y alcaloides (Barbehenn RV, 2011). Actualmente se conoce la estructura de 50 000 moléculas secundarias diferentes existiendo quizá millones de ellas (Whittaker RH, 1971). Si bien estos compuestos no tienen relación aparente con el metabolismo primario de las plantas como su biosíntesis o sus diferentes vías de conversión de energía, tienen diferentes acciones biológicas como toxicidad o mimetismo hormonal que ayudan a la protección de plantas contra herbívoros o enfermedades.

Los fenilpropanoides derivan de la fenilalanina, la cual se forma por la vía del ácido shikímico. Estos fenilpropanos pueden formar moléculas fenólicas simples.

El grupo de moléculas fenólicas que producen las plantas es muy complejo, puede ser desde los pigmentos de las flores (antocianinas) hasta complejos fenólicos de la pared celular (lignina). Sin embargo, en un punto medio de la síntesis de los compuestos fenólicos se encuentran los taninos que se distinguen de otros compuestos fenólicos por sus reacciones químicas y acciones biológicas características.

La palabra tanino viene del verbo inglés “tanning” que literalmente es curtir, puesto que es una de las aplicaciones más utilizadas de estos compuestos. Los antiguos celtas obtenían los taninos del roble para la producción de cuero.

Bate Smith definiría a los taninos como: “compuestos fenólicos solubles en agua con pesos 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 A. E., 2002). Otras características que distinguen a los taninos es que son polifenoles hidroxilados (Swain, 1979) y tienen la capacidad de formar puentes de hidrogeno interactuando con otras moléculas entre el hidrogeno del ácido fenólico y el centro básico de otra molécula (Neucere & Jacks, 1978).

Los taninos son sintetizados en el retículo endoplásmico y almacenados en la vacuola central de la célula (D’Mello, 1992). Durante su síntesis el hidrogeno del anillo fenólico puede ser sustituido con derivados funcionales, como esterres, metil esterres, glucósidos, entre otros. Lo que provoca que los polifenoles sean uno de los grupos más amplios y variados de los metabolitos secundarios de las plantas. Estas varían cualitativamente las moléculas en su síntesis, como respuesta a cambios ambientales y fisiológicos (Giner-Chavez, 1996).

Se conoce que la concentración de taninos en plantas es un rasgo con gran plasticidad, es decir, que varían dependiendo del genotipo de la planta, el estado del desarrollo del tejido y las condiciones ambientales (AL, 2003).

Los factores ambientales como la radiación solar, humedad, temperatura, y la disponibilidad de nutrientes en suelo como Nitrógeno, Potasio, Magnesio, Calcio entre otros (Nykänen H, 2004) determinan la asignación de carbono. De forma principal el Nitrógeno presenta un efecto importante en los niveles de taninos, donde las plantas que crecen con niveles bajos de Nitrógeno tienden a acumular mayores niveles de taninos condensados que las plantas con alta concentración de nutrientes (Hemming JDC, 1999). Durante la etapa de crecimiento la cantidad de taninos en la planta se encuentra durante su desarrollo, por ejemplo: los encinos como *Q. robur*, los taninos condensados mostraron un incremento durante el desarrollo foliar (Salminen J-P, 2004) o la planta *M. oleífera* donde encuentran que las hojas jóvenes contienen mayor cantidad de taninos que hojas más maduras (Cabrera-Carrión, 2017).

### 1.3.1 Taninos condensados e hidrolizables

Los ácidos fenólicos y algunos azúcares dan origen a los taninos, estos se dividen en dos grupos los cuales son los taninos hidrosolubles y taninos condensados. Durante su síntesis ambos tipos de taninos no son sintetizados al mismo tiempo, es de acuerdo con las necesidades de la planta el cómo se da la producción de dichas moléculas (Ossipov, 2001).

Los taninos hidrosolubles son derivados del ácido gálico (ácido 3,4,5-trihidroxil benzoico). El ácido gálico se esterifica a un núcleo poliol, y los grupos galoil pueden ser esterificados u oxidados para producir más complejos y diversos taninos hidrosolubles.

A partir del ácido gálico los taninos hidrosolubles se pueden dividir en dos grupos los galotaninos y los elagitaninos. Los galotaninos son simples ésteres de poligaloil glucosa. La molécula prototipo de los galotaninos es la pentagaloil glucosa ( $\beta$ -1,2,3,4,6-pentagaloil-O-D-Glucopiranososa) denominada también **Pentagaloil glucosa** o **PPG** tiene cinco enlaces éster idénticos que incluyen grupos hidroxilo alifáticos con un núcleo de glucosa (Figura 1.7).

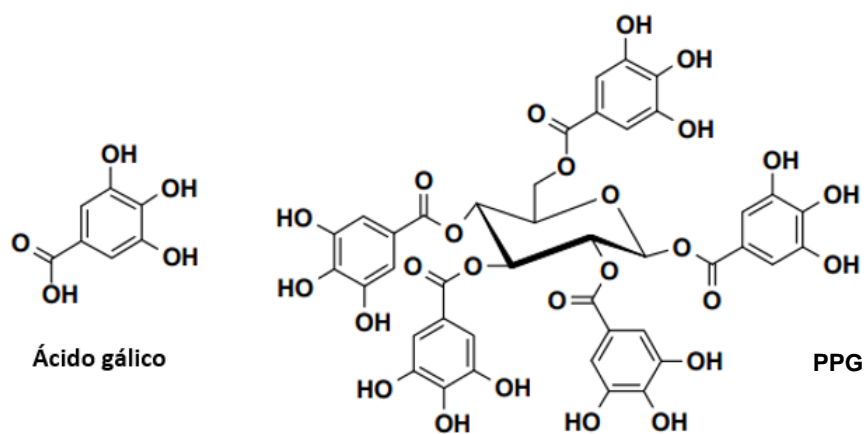


Figura 1.7: Estructura del ácido gálico y del PPG

Como todos los galotaninos, el PPG tiene varios isómeros. El peso molecular de todos los isómeros del PPG es el mismo ( $940 \text{ g mol}^{-1}$ ), pero sus propiedades químicas como la susceptibilidad a la hidrólisis o sus propiedades bioquímicas como la habilidad para precipitar proteínas difieren con la estructura.

Los elagitaninos se forman a partir del acoplamiento oxidativo de los grupos galoil (Figura 1.8), las unidades más simples de los elagitaninos son esteres del ácido hexahidroxidifenico (HHDP). El HHDP lactoniza espontáneamente a ácido elágico en solución acuosa (Hagerman A. E., 2011).

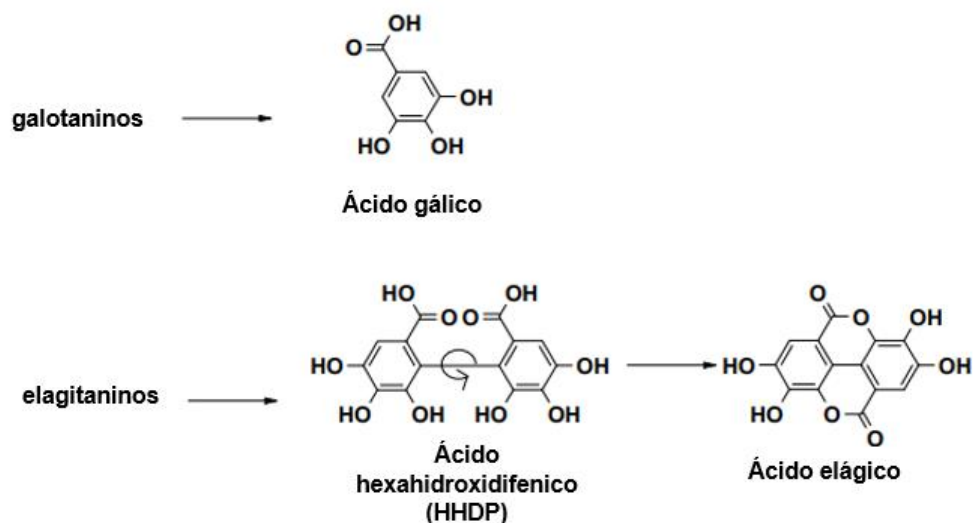


Figura 1.8: Transformación de un galotanino a un elagitanino

Por otro lado, los taninos condensados (proantocianidinas) comprenden un grupo de oligómeros del polihidroxi flavan-3-ol y polímeros unidos por un enlace carbono-carbono entre unidades de flavanol. El monómero de catequina tiene centros asimétricos en las posiciones 2 y 3 del anillo C (figura 1.9).

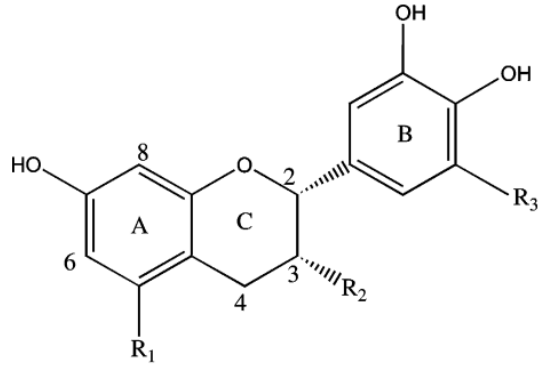


Figura 1.9: Estructura de la catequina, unidad básica de los taninos condensados.

Las variaciones en la estereoquímica en esas posiciones pueden ocurrir en los taninos naturales. También la sustitución de los grupos  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  de la figura 1.10 tiene un efecto significativo en la reactividad de la molécula.  $R_2$  es un grupo -OH, a veces esterificado al ácido gálico (por ejemplo: epigalocatequina ( $R_1=R_3=$  -OH,  $R_2=$  O-Galoil)). La presencia de esteres de galato en los taninos puede significar un cambio en su actividad. La sustitución de grupos OH y H de los radicales  $R_1$  y  $R_3$  da diferentes clases de polímeros de flavonoides.

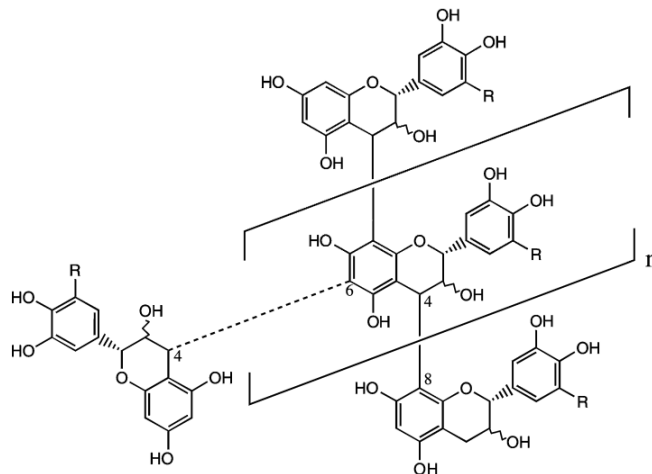


Figura 1.10: Estructura polimérica de los taninos condensados

Las uniones entre monómeros de flavonoides ocurren de manera más común en los carbonos 4 y 8 o los carbonos 4 y 6 aunque pueden enlazarse en otros carbonos. Cuando los taninos condensados se polimerizan y llegan a un número mayor de 17 unidades se vuelven insolubles en agua y pueden alcanzar un tamaño de varios miles de unidades monoméricas (Schofield, 2001).

### 1.3.2 Fuente de Taninos (*Eucalipto*):

El género *Eucalyptus* pertenece a la familia botánica *Myrtaceae* dentro del orden *Myrtales*. Esta familia contiene, aproximadamente 100 géneros y alrededor de 3000 especies de diverso porte desde matas y pequeños arbustos hasta enormes arboles como los de algunas especies *Eucalyptus* (Heywood, 1985).

Las *Myrtaceas* habitan principalmente en áreas tropicales y subtropicales del planeta, con dos centros de dispersión: uno en América y otro en el este y suroeste de Australia.

Las especies agrupadas en esta familia se distribuyen en dos subfamilias: *Myrtoideae* y *Leptospermoideae*, diferenciándose en esta última subfamilia dos tribus: *Leptospermeae* y *Chamaelaucieae*. Dentro de las *Leptospermeae*, a su vez, se reconocen 6 subtribus: *Backhousiinae*, *Metrosiderinae*, *Leptosperminae*, *Calothamninae*, *Baeckeinae* y *Eucalyptinae*.

La subtribu *Eucalyptinae*, como su denominación sugiere, incluye las especies del género *Eucalyptus* y, también, las del género *Angophora* (Penfold, 1961).



Figura 1.11: Eucalyptus globulus

El eucalipto es un árbol perennifolio que puede alcanzar los 50 m de altura, con un ritidoma que se desprende en tiras longitudinales. Tiene hojas de dos tipos: en las plantas jóvenes o en las ramas que brotan de la cepa son opuestas, ovas y sésiles, mientras que en los árboles crecidos se hacen alternas, más o menos coriáceas, con un limbo asimétrico en forma de oz (falciforme), pecioladas y colgantes (el árbol da poca sombra). Tanto unas como otras tienen características glándulas secretoras en el mesófilo, que son visibles a trasluz como puntos más claros. Las flores, solitarias en las axilas de las ramas superiores, son grandes, tetrámeras, con cáliz y corola fusionados formando una tapadera (opérculo) leñosa, que se cae con la floración, dejando al descubierto un gran número de estambres con filamentos de color cremoso claro, muy vistosos. El ovario, ínfero, fructifica en una capsula leñosa dehiscente por 4-5 valvas (Renobales, 2001) (Figura 1.11).

Este árbol es originario del sureste de Australia y después de su descubrimiento entre finales del siglo XVIII y principios del siglo XIX se ha convertido en el árbol de madera dura más cultivado en el planeta. Esto debido a su rápida propagación y su facilidad de crecimiento en diferentes tipos de suelos y climas y el uso de su madera (Ruiz, 2012).

El estudio del contenido de taninos en la madera, corteza y hojas de diferentes especies de eucalipto: *E. calmadulensis*, *E. globulus* y *E. rudis* se muestra en la tabla 1.3:

Tabla 1.3: Análisis de los rendimientos del contenido de taninos de los extractos de madera de *Eucalytus spp.*

Madera			
Procedencia	<i>E. calmadulensis</i>	<i>E. globulus</i>	<i>E. rudis</i>
Fenoles totales <sup>(a)</sup>	17.51	13.2	11.3
Proantocianidinas <sup>(a)</sup>	6.58	3.33	2.97
Elagitaninos <sup>(a)</sup>	0.40	0.44	0.21
Corteza			
Fenoles totales <sup>(b)</sup>	93.30	22.83	3.49
Proantocianidinas <sup>(b)</sup>	39.21	7.43	0.47
Elagitaninos <sup>(b)</sup>	0.87	0.54	0.06
Hojas			
Fenoles totales <sup>(c)</sup>	85.88	59.44	61.32
Proantocianidinas <sup>(c)</sup>	2.95	3.50	1.74
Elagitaninos <sup>(c)</sup>	5.58	3.67	4.16

Resultados expresados en mg g<sup>-1</sup> de peso seco de madera.

Resultados expresados en mg g<sup>-1</sup> de peso seco de corteza.

Resultados expresados en mg g<sup>-1</sup> de peso seco de hojas.

Fernández, 1995

También se encontró que el tipo de tanino predominante depende fundamentalmente del tipo de tejido en estudio. En madera y corteza, predominan las proantocianidinas y en hojas, los elagitaninos. Los taninos condensados presentes en la madera, corteza y hojas de *Eucalyptus spp* han resultado ser una mezcla de procianidinas y prodelfinidinas (Fernández, 1995).

### 1.3.3 Taninos como biosorbentes:

La adsorción ha sido probada como un proceso eficaz para remover diferentes solutos en solución. Se han elaborado muchos tipos de materiales para adsorción en fase acuosa que incluyen materiales como minerales de arcillas, carbones, óxidos y biopolímeros. En los últimos años se ha dado un énfasis especial en la elaboración de adsorbentes hechos de biopolímeros, estos provenientes de productos secundarios de la agricultura o de los residuos de la actividad industrial dada la necesidad de obtener materiales de bajo costo y provenientes de fuentes renovables ya que la mayoría de estos requieren un tratamiento mínimo antes de su utilización.

Los taninos para ser utilizados en la adsorción requieren de un proceso de inmovilización/insolubilización y las principales formas de hacerlo dan como resultado dos tipos de adsorbentes: los geles o resinas y las espumas. El método general para obtener geles es haciéndolos reaccionar con formaldehído, el procedimiento experimental en medio básico generalmente requiere de la solubilización del extracto tánico en una solución de hidróxido de sodio, la adición de un volumen variable de aldehído (esto depende de la cantidad de taninos y la fuente de la que se extrajeron los taninos) y hacer el proceso de gelificación a una temperatura de 90 °C por un periodo de 8 a 12 horas. Después tienen que secarse, lavarse y triturarse para ser ocupado.

Los geles a base de taninos tienen la capacidad de remover diferentes tipos de solutos en solución como metales pesados, metales preciosos, colorantes,

surfactantes y compuestos farmacéuticos como hormonas y antibióticos, lo que los hace excelentes candidatos para este proceso.

En el caso de la adsorción de metales, los tanigeles muestran gran potencial para removerlos de forma selectiva y además de recuperarlos pueden servir como catalizadores.

Diferentes estudios muestran que los taninos pueden remover metales en solución por la formación de complejos tanino-metal o por el intercambio iónico. La adsorción de estos metales se lleva bajo condiciones ácidas, ya que esta condición causa que estos metales se encuentren en forma de iones cargados positivamente, teniendo gran afinidad por metales tales como el cromo, plomo, cobre, zinc y níquel. Estudios donde se han sometido a adsorción competitiva zinc, plomo y cromo revelan que los geles tienen mayor afinidad por el  $Pb^{+2} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ .

Reportes previos indican que la capacidad máxima de adsorción ( $Q_{max}$ ) para el  $Cr^{3+}$  se encuentra entre los más altos con una  $Q_{max}$  de  $1.3 \text{ mmol g}^{-1}$ , mientras que la  $Q_{max}$  de  $Cr^{6+}$  con taninos de zarzo negro es de  $9.39 \text{ mmol g}^{-1}$  y con el  $Pb^{2+}$  la  $Q_{max}$  es de  $0.67 \text{ mmol g}^{-1}$  usando taninos de Valonia. Para el  $Cu^{2+}$  la  $Q_{max}$  es de  $0.71 \text{ mmol g}^{-1}$ , con taninos de Valonia, usando taninos de pino se encontró que la  $Q_{max}$  del  $Zn^{2+}$  es de  $1 \text{ mmol g}^{-1}$ .

Otros metales considerados como preciosos han sido estudiados ya existe interés de recuperarlos debido a su importancia económica o su escasez. Metales tales como el oro, la plata, el platino, paladio, molibdeno entre otros se ha intentado recuperar de los efluentes industriales bajo diferentes técnicas como la precipitación, la coagulación, intercambio iónico y tecnologías de membrana, sin embargo, la adsorción se vuelve una atractiva posibilidad por la ventaja de recuperar estos metales en soluciones muy diluidas.

Las capacidades máximas de adsorción para  $\text{Au}^{3+}$  se encuentra en  $40 \text{ mmol g}^{-1}$ , cuando para  $\text{Pt}^{4+}$  la  $Q_{\text{max}}$  es de  $1.48 \text{ mmol g}^{-1}$ , para el  $\text{Pd}^{2+}$  es de  $2.01 \text{ mmol g}^{-1}$ , en el caso de  $\text{V}^{4+}$  su  $Q_{\text{max}}$  es de  $4.84 \text{ mmol g}^{-1}$  y para el  $\text{V}^{5+}$  es de  $3.81 \text{ mmol g}^{-1}$  (Das, 2010)(Bacelo, 2016).

En el laboratorio la adsorción de colorantes suele hacerse tomando como molécula modelo el colorante azul básico 9 (azul de metileno), esto debido a que los tanigeles aún no se aplican en la industria textil.

Los tanigeles tienen afinidad por la adsorción de colorantes básicos sin embargo también tienen habilidad para la remoción de otros tipos de colorantes. En el caso del azul de metileno se ha encontrado que tiene una  $Q_{\text{max}}$  cercana a los  $500 \text{ mg g}^{-1}$  superando a otros materiales como el carbón activado comercial con una  $Q_{\text{max}}$  de  $296 \text{ mg g}^{-1}$  o un carbón activado proveniente de desechos del cultivo de arroz con una  $Q_{\text{max}}$   $19.83 \text{ mg g}^{-1}$  o arcillas con una  $Q_{\text{max}}$  de  $300 \text{ mg g}^{-1}$  etc.

El aumentar el pH de los tanigeles a 10 significa que también aumenta su capacidad de adsorción debido a que a ese valor de pH aumentan las cargas superficiales negativas del tanigel promoviendo la remoción de colorantes catiónicos y aunque se ve una disminución en la adsorción de colorantes ácidos o reactivos, los tanigeles pueden competir con algunos otros materiales, por ejemplo para la adsorción de un colorante tipo reactivo la  $Q_{\text{max}}$  de adsorción de los tanigeles fue de  $45.07 \text{ mg g}^{-1}$  mientras que para un carbón activado su  $Q_{\text{max}}$  fue de  $40.8 \text{ mg g}^{-1}$  o un lodo con una  $Q_{\text{max}}$  de  $56.18 \text{ mg g}^{-1}$  o una zeolita con  $Q_{\text{max}}$  de  $60 \text{ mg g}^{-1}$  aunque no se compara con algunos otros biosorbente como el quitosano con  $Q_{\text{max}}$  de  $398 \text{ mg g}^{-1}$  o lodos mezclados con biomasa con  $Q_{\text{max}}$  de  $250 \text{ mg g}^{-1}$  (Crini, 2006)(Gupta, 2009).

## 2. Marco Teórico

### 2.1 Fenómeno de adsorción:

El fenómeno de adsorción se da cuando una fase sólida de gran superficie (adsorbente) se expone a un volumen limitado de gas o de una disolución (adsorbato), una parte importante del fluido puede quedar absorbida en la superficie del sólido. Las sustancias adsorbidas pueden estar retenidas en la superficie por fuerzas de distinta naturaleza, éstas dadas según la naturaleza del sistema (Gregg, 1967).

Las fuerzas de adsorción física involucran fuerzas de Van der Waals (dispersión-repulsión) y fuerzas electrostáticas comprendiendo polarización, dipolo e interacciones cuadrupolares. Las fuerzas de Van de Waals están siempre presentes mientras que las fuerzas electrostáticas están presentes solo en el caso de adsorbentes con estructura iónica (Oscik, 1982).

La adsorción de soluciones difiere mucho de la adsorción de sustancias individuales (gases, vapores o líquidos puros) en que la solución contiene al menos dos componentes que pueden formar una capa compacta en la superficie del adsorbente. En muchos sistemas la adsorción suele ser específica y la velocidad puede ser controlada por un proceso de difusión, aunque la adsorción real sea rápida.

Un cambio en la concentración de los componentes en la solución resulta en un mutuo desplazamiento de la capa en la interfase, siendo esta la característica más común en la adsorción en soluciones. Dado a que no hay espacios entre la superficie de los solutos en solución y la solución en general en el proceso de adsorción solo es posible la sustitución de uno de los componentes por otro de la solución.

En el proceso de adsorción se pueden conceptualizar tres etapas que consisten: 1) en la transferencia externa o difusión de materia a partir de la solución hasta las proximidades de la superficie externa del adsorbente, 2) en la siguiente etapa la materia difunde hacia el interior de los poros del adsorbente 3) la adsorción de la sustancia en los centros activos del adsorbente (Ruthven, 1984).

En el caso de la adsorción de disoluciones por sólidos pueden presentarse tres casos:

- *Adsorción positiva:* en que se adsorbe relativamente más soluto que disolvente.
- *Adsorción negativa:* en que se adsorbe relativamente más disolvente que soluto.
- Cuando el disolvente y el soluto son adsorbidos en la misma proporción y por eso mismo no existe un cambio en la concentración.

El caso más frecuente es la adsorción positiva, además de que el grado de adsorción a una temperatura y una concentración dadas, varía con la naturaleza del adsorbente, del adsorbato y del disolvente. La adsorción disminuye al aumentar la temperatura. La solubilidad del adsorbato parece influir en el sentido de que, cuanto menor es la solubilidad del adsorbente es mayor la adsorción, siendo también importante el peso molecular y la constitución del adsorbato.

Dado el fenómeno de adsorción habrá un exceso de moléculas en la solución y otro número de moléculas sobre la superficie del adsorbente teniendo ambas fracciones en equilibrio y en determinado momento para mantenerse ese equilibrio entre moléculas puede ocurrir el proceso inverso de la adsorción, es decir, la desorción donde aquellas moléculas atrapadas en la superficie del adsorbente comienzan a desprenderse y quedan de nuevo solución (Toth, 2002).

### 2.1.1 Tipos de adsorción

En el fenómeno de adsorción se puede hablar de dos tipos principalmente la *adsorción física* y la *adsorción química*. En la *adsorción física* cuando la interacción adsorbente-adsorbato se da por medio de fuerzas de Van der Waals. Las moléculas adsorbidas están ligadas débilmente a la superficie y los calores de adsorción son bajos ( $\Delta H \sim 20 \text{ KJ mol}^{-1}$ ), esto implica que el adsorbato conserve su identidad y que pueda ocurrir la desorción si se aumenta la temperatura o se disminuye la presión. En la unión del adsorbato en los sitios activos de la superficie del adsorbente puede haber la formación de multicapas.

En la *adsorción química* o quimisorción el adsorbato se une a los sitios activos del adsorbente por medio de fuerzas análogas al enlace químico (atracciones entre iones opuestos o coulombicas, covalentes simples o coordinadas). El calor de adsorción tiene valores análogos a los de una reacción química alrededor ( $\Delta H \sim 200 \text{ KJ mol}^{-1}$ ) y no existe desorción si se aumenta la temperatura o se disminuye la presión.

Durante la quimisorción es posible el paso directo de electrones de la molécula adsorbida al adsorbente, dando origen a un nuevo compuesto superficial, la quimisorción no puede llegar más allá de una monocapa en la superficie, por lo tanto, la isoterma de Langmuir predice adecuadamente el calor de adsorción independientemente de la fracción de superficie cubierta en el equilibrio (Carmona, 1999).

### 2.1.2 Modelos cinéticos de adsorción

Para describir el proceso cinético que siguen los adsorbatos se han propuesto algunos modelos matemáticos como los siguientes:

### 2.1.2.1 Modelo de pseudo-primero orden (Lagergren)

En 1998 Lagergren presentó la primera expresión de velocidad de adsorción de primer orden para describir los sistemas líquido/sólido y está basada en la capacidad de adsorción del sólido.

Para distinguir las ecuaciones cinéticas según la capacidad de adsorción, de aquellas según la concentración de la solución, la ecuación de velocidad de Lagergren de primer orden ha sido llamada de pseudo-primero orden. 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:

$$\frac{da_t}{dt} = k_1(a_e - a_t)$$

Ecuación 2.1

Donde  $a_e$  es la cantidad de sustancia adsorbida en el equilibrio por unidad de masa del adsorbente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $a_t$  es la cantidad de sustancia adsorbida en un tiempo  $t$  y  $k_1$  es la constante de velocidad de pseudo-primero orden ( $\text{h}^{-1}$ ) 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:

$$\log(a_e - a_t) = \log a_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

Ecuación 2.2

### 2.1.2.2 Modelo de pseudo-segundo orden ( $H_0$ )

Este modelo ha sido aplicado satisfactoriamente a la adsorción de metales, colorantes, aceites y sustancias orgánicas en soluciones acuosas, lo cual

representa la quimiosorción o adsorción química debida a la formación de enlaces químicos entre adsorbente y adsorbato en una monocapa en la superficie. Está basado en la capacidad de adsorción del sólido y se expresa como:

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

Ecuación 2.3

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:

$$\frac{t}{a_t} = \frac{1}{k_2 a_e^2} + \frac{1}{a_e} t$$

Ecuación 2.4

Donde  $k_2$  es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden ( $\text{mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ )

Las constantes de velocidad del modelo de pseudo-segundo orden se emplean para calcular la velocidad de adsorción inicial ( $X_0$ ):

$$X_0 = k_2 a_e^2$$

Ecuación 2.5

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 ( $t^{1/2}$ ). De acuerdo con esta teoría se tiene:

$$a_t = k_{di} t^{1/2}$$

Ecuación 2.6

Donde  $k_{di}$  es la constante de difusión intrapartícula. Si se grafica  $a_t$  vs  $t^{1/2}$  da una línea recta la cual pasa por el origen, entonces el proceso de adsorción es solamente controlado por la difusión intrapartícula (Ho, 1998).

### 2.1.3 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son importantes para describir la manera en que los adsorbatos interactúan con los adsorbentes. Entonces, la correlación de los datos de equilibrio usando una ecuación teórica y una empírica es esencial para la operación práctica de adsorción.

Las isotermas de adsorción de soluciones han sido clasificadas en forma general por Giles dentro de cuatro clases: S, L, H y C, dentro de cada clase particular, los subgrupos 1, 2, 3, 4 y mx, que se distinguen por la forma de la isoterma a mayor concentración. En la figura 2.1 se presenta la clasificación de isotermas según Giles.

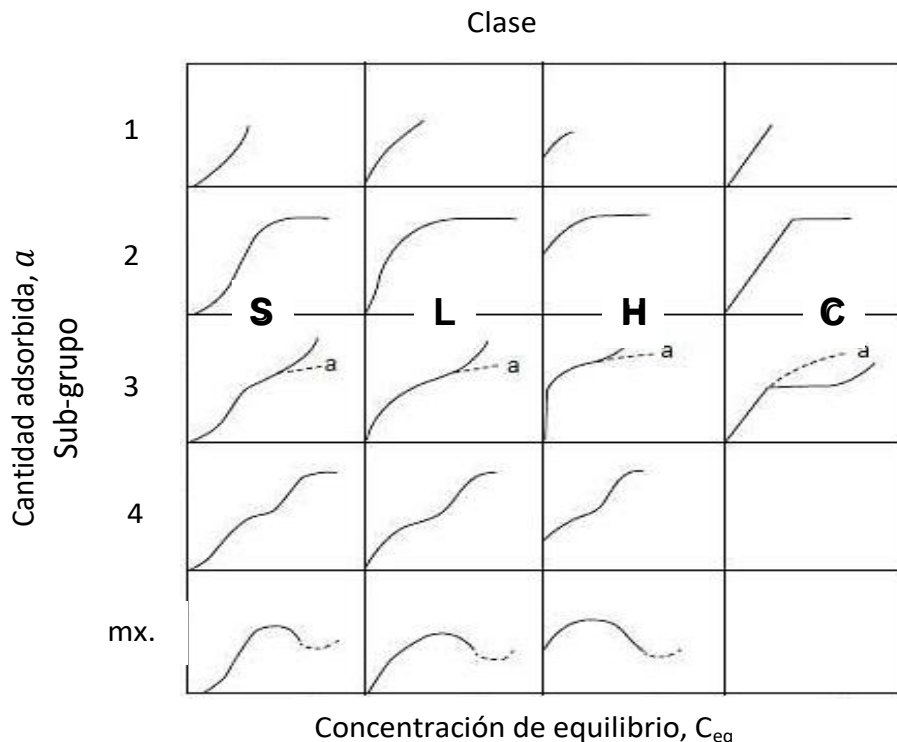


Figura 2.1: Clasificación de las isotermas de adsorción para disoluciones diluidas según Giles.

**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, 1960).

Los modelos teóricos más usados para describir los procesos de adsorción en disoluciones se describen a continuación.

### 2.1.3.1 Modelo de Henry

La ecuación que describe la adsorción para el modelo de Henry es la siguiente:

$$a = KC_{eq}$$

Ecuación 2.7

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.

### 2.1.3.2 Modelo de Langmuir

Está representado por la siguiente ecuación:

$$\frac{C_{eq}}{a} = \frac{1}{a_m} C_{eq} + \frac{1}{K_L a_m}$$

Ecuación 2.8

Donde  $a$  es la cantidad de sustancia adsorbida por cada gramo de adsorbente,  $C_{eq}$  es la concentración en el equilibrio,  $a_m$  es la capacidad de la monocapa y  $K$  es el grado de interacción entre el adsorbato y adsorbente (Aguilar G. A., 1985).

### 2.1.3.3 Modelo de Freundlich

Este modelo se sustenta en la siguiente ecuación:

$$a = KC_{eq}^{1/n}$$

Ecuación 2.9

Y la forma linealizada de esta ecuación es:

$$\log a = \log K + (1/n) \log C_{eq}$$

Ecuación 2.10

Donde  $a$  es la cantidad de sustancia adsorbida por cada gramo de adsorbente a la concentración de equilibrio  $C_{eq}$ , mientras que  $K$  y  $n$  son constantes empíricas que están asociadas con la cantidad máxima de sustancia adsorbida y la fuerza de interacción adsorbente-adsorbato respectivamente (F. Rouquerol, 2013).

#### 2.1.3.4 Modelo de Sips

Este modelo fue propuesto por Robert Sips en 1948 (Murillo, 2015). Es una combinación de las isothermas 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 y la diferencia con el modelo de Langmuir es la adición del parámetro  $n$ ; cuando  $n=1$  se simplifica a la isoterma de Langmuir; si  $n$  fuera menor que 1, esta cooperación positiva no existe (Mestanza Mateos, 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, y 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:

$$q_e = \frac{q_{sat}(b \times C_e)^{\frac{1}{n}}}{1 + (b \times C_e)^{\frac{1}{n}}}$$

Ecuación 2.11

Donde  $q_e$  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 (García, 2014).

### 2.1.3.5 Regresión lineal y no lineal

En estadística una herramienta utilizada es la regresión lineal o también llamado ajuste lineal para conocer la relación entre una variable dependiente y las variables independientes más un término independiente llamado  $\varepsilon$ . Este modelo se puede expresar de la siguiente forma:

$$Y_t = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_n X_n + \varepsilon$$

Ecuación 2.12

Donde  $Y_t$  corresponde a la variable dependiente,  $X_1, X_2, \dots, X_n$  son las variables independientes y  $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$  son los parámetros que miden la influencia de las variables independientes sobre las dependientes, donde  $\beta_0$  es la intersección,  $\beta_1, \beta_2$  son los parámetros respectivos a cada variable independiente y  $\varepsilon$  es el número de parámetros independientes a tener en cuenta en la regresión.

Esta regresión representa la línea recta que mejor se ajusta a los datos, esta línea se puede ocupar después para examinar el cambio de la variable independiente en función del cambio de la variable dependiente y predecir el valor de una variable dependiente para cualquier variable dependiente.

En el caso de la regresión no lineal la forma como se describe el modelo es:

$$y = f(x, \theta) + \varepsilon$$

Ecuación 2.13

Basado en datos multidimensionales,  $x, y$  donde  $f$  es alguna función no lineal respecto a algunos parámetros desconocidos  $\theta$ . Como mínimo, se pretende obtener los valores de los parámetros asociados con la mejor curva de ajuste.

Las similitudes que existen entre ambos métodos son las siguientes:

- Describen matemáticamente la relación entre una variable dependiente y una o más variables independientes.
- Pueden modelar una relación curva.

- Minimizan la suma de los cuadrados del error residual.

La diferencia entre la regresión lineal y no lineal son las formas funcionales del modelo, es decir, específicamente la regresión lineal requiere de parámetros lineales mientras que la no lineal no. Esto restringe a la regresión lineal a una sola forma básica. Sin embargo, en una regresión no lineal la función que se elige depende del conocimiento previo de la forma de la curva de respuesta o del comportamiento de las propiedades físicas y químicas del sistema (Montgomery, 2006).

## 3. Parte Experimental

### *3.1 Preparación de la materia prima*

El desarrollo de este trabajo comenzó con la recolección de la materia prima que fue la corteza de eucalipto. Una vez reunida y llevada al laboratorio se lavó de manera superficial para quitar impurezas como telarañas, polvo o pequeños insectos, después se trituró y se tamizó con una malla número 80 (0.17 mm) y se almacenó en un lugar seco y alejado del sol hasta que fue requerida para uso.

### *3.2. Obtención de Biosorbente*

#### *3.2.1 Identificación de taninos*

Con el fin de detectar la presencia de taninos en la corteza de eucaliptus globulus de la ciudad de Puebla se realizó una técnica de extracción de taninos. Se pesaron 10 g de corteza y se vertieron en un matraz Erlenmeyer de 250 mL y se agregaron 60 mL de agua desionizada a 90° C y se dejó por un lapso de una hora. Posteriormente se separó la fase líquida de la sólida, se conservó la fase líquida que es la que contenía los taninos.

Con los taninos en solución se realizaron dos pruebas cualitativas las cuales fueron: 1) el ensayo de difusión radial que consistió en preparar agar mezclado con gredina, se vertió en una placa y dejó gelificar, posteriormente se agregó la solución de taninos en el centro de la placa y se observó la precipitación de proteínas.

2) la reacción entre los taninos y el cloruro férrico, que consistió en tomar 5 mL de taninos en solución y agregar dos gotas de cloruro férrico al 1% y observar el cambio de color que produce debido a que al reaccionar cloruro férrico a una solución de compuestos fenólicos el ion cloruro a los hidrógenos de los grupos

hidroxilos provocando una ruptura de enlace y la unión del grupo fenoxido al hierro (formación del complejo coloreado) (GUERRERO, 2013).

### 3.2.2 Cuantificación de taninos

Posterior a la confirmación de la presencia de taninos en la corteza de eucalipto se realizó la cuantificación de moléculas equivalentes del ácido gálico (taninos hidrolizables) por el método Folin Colciseau, se cuantificó la cantidad de ácido tánico mediante una modificación de la técnica ISO 9648:1988 y se realizó la cuantificación de equivalentes de Catequina (taninos condensados) por la técnica número de Stiasny (No. Stiasny).

En el método de Folin Colciseau se pesaron 10 g de corteza y se colocaron en un matraz de fondo plano, se les agregó 1 g de NaOH y posteriormente se adicionaron 60 mL de agua. Se colocó en sistema de reflujo y se llevó a 90 °C por un lapso de 1 hora, posterior a ese tiempo se filtró. Se tomó 1 mL del extracto acuoso y se le agregó 1 mL del reactivo de Folin, se mezcló dejándolo reposar por 3 minutos a temperatura ambiente y oscuridad, después se agitó en vortex por 15 segundos. Seguido de eso se le adiciona 1 mL de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 0.5%, se mezcló y se dejó reposar por 30 minutos. Pasado ese tiempo se agitó en vortex por 15 segundos antes de leer. Se hizo la lectura a una longitud de onda de 765 nm.

Para la cuantificación de ácido tánico por la modificación de la técnica ISO 9648:1988 a 1 g de corteza se le colocaron 20 mL de dimetilformamida y esta suspensión se agito durante 60 minutos. Después se centrifugó a 1000 rpm., durante 10 min.

Del sobrenadante se prepararon dos disoluciones (A) y (B). La disolución (A) contenía 1 mL del sobrenadante, 6 mL de agua y 1 mL de una solución amoniacal al 28%; la solución (B) contenía 1 mL del sobrenadante, 5 mL de agua, 1 mL de citrato férrico (3.5 g L<sup>-1</sup>) y 1 mL de la solución amoniacal. Se dejaron reposar por 10 min, para luego ser leídas sus absorbancias a 525 nm, utilizando un blanco de

agua. El resultado fue la diferencia entre las soluciones (A) y (B) y este valor se extrapola en la curva estándar de la siguiente manera:

Se prepararon 6 matraces volumétricos de 100 mL de donde se añadieron respectivamente: 0, 1, 2, 3, 4, 5 mL de una disolución de ácido tánico al 1% aforado con agua desionizada. Posteriormente se tomó una alícuota de cada una de estas disoluciones y se añadió 5 mL de agua, 1 mL de citrato férrico y 1 mL de la solución amoniaca. Se agitaron por 10 minutos y se leyeron las absorbancias a 525 nm, contra un blanco de agua.

Para la cuantificación de equivalentes de catequina por el método de No. de Stiasny se pesaron 25 g de corteza y se colocaron en un sistema de reflujo por un lapso de una hora a 90 °C. Pasado este tiempo se tomaron 50 mL del extracto acuoso y se adicionaron 5 mL de HCl y 2 mL de formaldehído al 27%. Dicha mezcla se sometió a ebullición y se colocó en reflujo por 30 minutos.

La mezcla resultante se filtró en un papel filtro de peso conocido y se llevó a secado por 24 horas. Con otros 50 mL del extracto acuoso se determinaron los sólidos totales, esto fue llevándolos a secado por 24 horas. El porcentaje de taninos condensados se determinó usando la ecuación 3.1 y la cantidad de extracto total después del secado se determinó utilizando la ecuación 3.2:

$$No. Stiasny = \frac{masa\ seca\ residuo\ sólido}{masa\ seca\ inicial\ muestra} * 100$$

Ecuación 3.1

$$Extracto\ total = \frac{100 (A - B)C}{M}$$

Ecuación.3.2

Donde A es igual al peso al final del secado en g, B es el peso del vaso o recipiente (g), C es el factor de dilución de la alícuota y M es el peso de la muestra.

### 3.2.3 Extracción de Taninos

Para realizar la extracción de taninos se determinó la cantidad optima de NaOH para obtener la mayor cantidad de taninos, por lo que se probaron 5 diferentes concentraciones: 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 molar, tomando como base la concentración 0.4 M propuesta por Vázquez y col., para *pinus pinaster* (Vázquez, 2001).

Se colocaron 10 g de corteza de eucalipto con 60 mL de la disolución de NaOH, la cual se llevó a 90 °C, en agitación por un lapso de una hora (Martín, 2011). Pasado este tiempo se obtuvieron dos fases una sólida y una líquida (que contenía los taninos) la cual fue filtrada y se llevó a secado por 24 horas a 60 °C. Una vez evaporada el agua de la fase líquida el sólido obtenido fue el extracto tánico, el cual se pesó y se calculó el rendimiento.

Tabla 3.1 Cantidad de taninos extraídos por el método de NaOH

Nombre del extracto	ETE 1	ETE 2	ETE 3	ETE 4	ETE 5
[NaOH], M	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8
[taninos obtenidos], g	1.0539	1.4143	2.9983	2.4587	3.4033

Posteriormente se seleccionaron las 3 muestras con mejor rendimiento de taninos las cuales se nombraron ETE3, ETE4 y ETE5, a partir de estas se realizaron polimerizaciones para obtener el gel.

### 3.2.4 Elaboración de los geles

Para la policondensación del extracto tánico, se probaron 3 diferentes cantidades de Formaldehído 1, 1.5 y 2 mL (13.32, 19, 26.64 mmoles) por cada gramo de muestra tomando como referencia 1.5 mL propuestos por Sánchez Martín (Martín, 2011). Estas concentraciones se probaron en cada una de las muestras seleccionadas de la extracción lo cual dio un total de 9 reacciones cuya nomenclatura se muestra en la tabla 3.1. La policondensación se realizó también siguiendo el método de Nakano (Bacelo, 2016) el cual dice que por 5 g de extracto tánico se requiere de 30 mL de agua, 32 mL de una solución de NaOH al 0.125 M más una cantidad variable de formaldehído, la mezcla se llevó a reflujo a 90 °C por un lapso de 8 horas.

Al final de la reacción se obtuvo un líquido viscoso el cual es secado a 60 °C para obtener un gel, el cual ya no es soluble en agua. Después de la prueba de solubilidad, se lava y se seca. Una vez seco tritura y se tamiza en una malla número 80 (0.17 mm), para usarse posteriormente.

Tabla 3.2: Condiciones para la elaboración de adsorbentes a base de taninos.

Nombre del Extracto tánico	Cantidad de aldehído por gramo de muestra en la polimerización, mL.	Muestra de polimerización
ETE 3	1	TG1
	1.5	TG2
	2	TG3
ETE 4	1	TG4
	1.5	TG5
	2	TG6

ETE 5	1	TG7
	1.5	TG8
	2	TG9

### 3.3 Selección del mejor biosorbente

Para determinar la capacidad de sorción de los tanigeles (TG1, TG2, TG3, TG4, TG5 y TG6) se realizaron dos pruebas, la sorción de Pb (II) y la sorción de Azul de metileno (II), por triplicado y sin agitación.

Para la prueba de sorción de Pb (II) se colocaron 10 mg de tanigel en 50 mL de una solución de 30 ppm de Pb (II) a 20 °C en agitación durante un lapso de 24 horas. Pasado ese tiempo se cuantificó la cantidad de Pb (II) removido con ayuda de un espectrofotómetro de absorción atómica en un equipo marca GBC 932AA y se calculó la sorción máxima.

En la prueba de sorción de azul de metileno se colocaron 10 mg de tanigel en 50 mL de una solución de 100 ppm de azul de metileno a 20 °C por un lapso de 24 horas manteniéndolo en agitación. Pasado ese tiempo se cuantificó la remoción del colorante por espectrofotometría UV-Vis a una longitud de 660 nm., usando un espectrofotómetro marca Termocientific Genesis 20.

Posteriormente a estas pruebas se seleccionaron los tres mejores biosorbentes (TG3, TG4 y TG5) para realizar las pruebas cinéticas y las isotermas de adsorción y obtener el mejor biosorbente.

La cinética de adsorción consistió en colocar 10 mg de tanigel en 50 mL de una solución de 100 ppm de azul de metileno a 20 °C en agitación por 5 días e ir midiendo a diferentes tiempos (24, 48, 72, 96 y 120 horas).

Obtenido el tiempo para alcanzar el equilibrio se realizó una isoterma de adsorción colocando 10 mg de tanigel en las diferentes concentraciones de azul de metileno (25 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm y 400 ppm), por un lapso de 4 días. Esto se mantuvo en agitación a una temperatura de 20 °C. Con los datos obtenidos se seleccionó el mejor biosorbente.

### *3.4 Caracterización del biosorbente*

#### *3.4.1 Espectrofotometría Infrarroja*

Se realizó la caracterización del gel adsorbente con espectroscopia infrarroja usando bromuro de potasio, para disolver las muestras de taninos en un espectrofotómetro FT-IR modelo Scimitar con el software Digilab Merlin 3.3 para verificar que se encontraran presentes los grupos funcionales de los taninos condensados.

#### *3.4.2 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).*

En esta caracterización se empleó un microscopio electrónico de barrido JEOL-7800F, usando una aceleración de voltaje de 5 kV y una magnificación de 35000 X.

#### *3.4.3 Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX)*

En esta etapa se utilizó un difractómetro 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  $2\theta$  se realizó de 5 a 60°, con tamaño y tiempo de paso de 0.2° y 1s, respectivamente.

#### *3.4.4 Determinación del Punto de Carga Cero (PCC)*

Para esta determinación se utilizaron un total de 11 muestras de 10 mL de una solución de NaCl 0.1 M, a las cuales se ajustó el pH a valores de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12 con soluciones de NaOH 0.1 M y HCl 0.1M según aplicará el caso. Después se agregaron 10 mg de los TG obtenido y se mantuvo por agitación 72 horas, para después medir el pH final y determinar el punto de carga cero.

#### *3.5 Pruebas de sorción*

##### *3.5.1 Relación masa-volumen*

Se determina de manera previa la relación masa volumen, para evitar problemas de difusión, para esta prueba se utilizaron 10 mg de tanigel por un volumen de 50 mL de una solución de azul de metileno, se probaron las relaciones 0.1 masa volumen, 0.2 masa volumen y 0.4 masa volumen por un lapso de 94 horas a 293 K.

##### *3.5.2 Cinéticas de sorción*

Para comenzar los experimentos de adsorción de los colorantes BB9, AB74 y RB4 se realizaron las pruebas cinéticas para determinar los tiempos de equilibrio.

Los experimentos para determinar las curvas cinéticas de adsorción de los colorantes en los geles, consistieron en colocar 10 mg de tanigel en una solución del respectivo colorante a 100 ppm, a 293 K e ir midiendo a los siguientes tiempos: 6, 12, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168 horas. Los resultados fueron ajustados a los modelos cinéticos de pseudo primero y pseudo segundo orden.

Una vez obtenidos los respectivos tiempos de equilibrio de cada colorante y en base a los resultados del punto de carga cero se realizaron las isotermas de adsorción a diferentes valores de pH (3, 5 y 10).

### *3.5. 3 Isotermas de sorción*

Las isotermas de adsorción se realizaron colocando 10 mg de tanigel en una solución del respectivo colorante a su respectivo valor de pH. Se mantuvieron cada una de las isotermas a 293 K por 2 días para los colorantes AB74 y RB4 y 4 días para el BB9. Las concentraciones a medir en la isotermas fueron: 10, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 ppm.

Para cuantificar la remoción del colorante en todos los experimentos se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Termocientific Genesis 20, determinando la absorbancia a la longitud de onda máxima de cada colorante. Las isotermas de adsorción fueron ajustadas a los modelos de Henry, Freundlich, Langmuir y Sips.

## 4. Resultados y Discusión

### *4.1 Identificación de taninos*

Las pruebas cualitativas de la presencia de taninos en el extracto fueron positivas. La prueba de difusión radial en el extracto tánico dio como resultado un halo de turbidez que indica que la grenetina contenida en el agar fue precipitada por el extracto de eucalipto como se puede observar en la figura 4.1, lo que indica la presencia de fenólicos en el extracto (Hagerman A. E., 2002). La prueba de cloruro férrico dio como resultado una coloración azul oscuro al momento de agregar unas gotas de disolución de cloruro férrico, lo que indica una reducción del hierro III a hierro II por la presencia de taninos en el extracto como se puede observar en la figura 4.2.

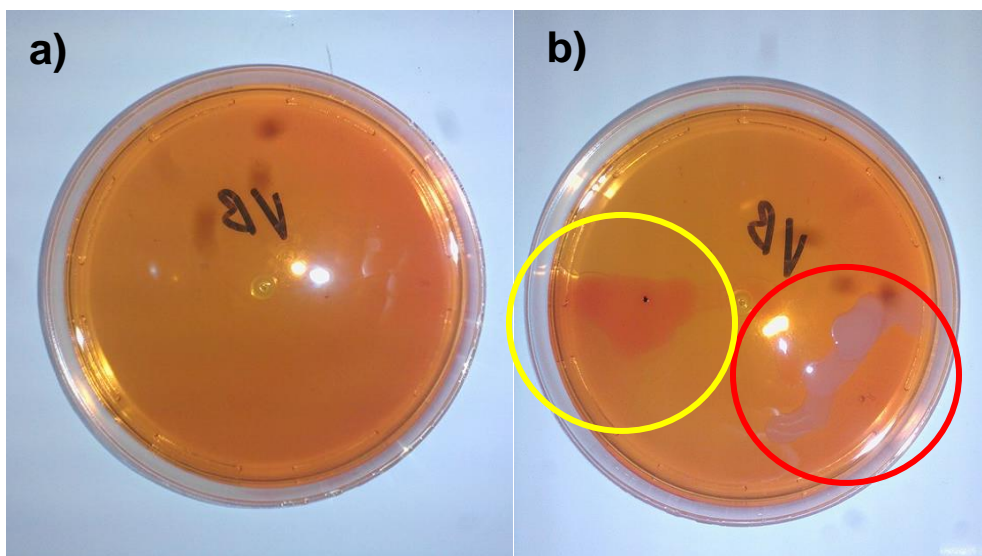


Figura 4.1: Placa de agar con grenetina a) sin extracto tánico y b) señalado por el círculo amarillo la precipitación de ácido tánico como control y señalado por el círculo rojo la precipitación del extracto tánico sobre la grenetina.



Figura 4.2: Reacción del extracto tánico con el Cloruro Férrico

#### *4.2 Cuantificación de taninos*

Los resultados obtenidos por el método ISO muestran que la cantidad de ácido tánico presente en la corteza de eucalipto es de 32.2 mg g<sup>-1</sup> de los cuales el método de Folin-Ciocalteu mostró que 12.40 mg g<sup>-1</sup> corresponden a equivalentes de ácido gálico. Para los taninos condensados presentes en la corteza el método de Número de Stiasny reveló que hay 17.71 mg g<sup>-1</sup> equivalentes de catequina, estas cantidades son congruentes con las previamente reportadas por otros investigadores (Fernández, 1995).

#### *4.3 Extracción de taninos*

En la figura 4.1 se observa que al incrementar la concentración de hidróxido, incrementa la cantidad de extracto tánico de la corteza, obteniendo los mayores porcentajes de 25-35 % lo cual es coherente con la literatura (Vázquez, 2001), con 0.4, 0.6 y 0.8 M de NaOH, es a una concentración 0.6 M la cantidad de extracto disminuye, sin embargo este resultado es mayor que el obtenido con 0.2 M. Por lo que se probaron los 3 extractos obtenidos a 0.4, 0.6 y 0.8 M de NaOH, en la polimerización de los geles.

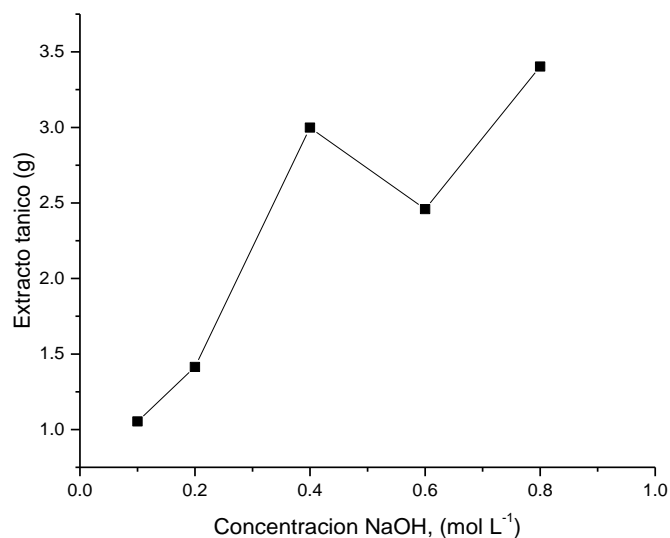


Figura 4.1: Obtención de extracto tánico en relación con la cantidad de Hidróxido

#### 4.4 Elaboración de los geles

En la tabla 4.1, se presentan los rendimientos de los geles obtenidos. Se observó que el extracto tánico, con mayor rendimiento no polimerizó, lo cual puede estar ligado a la cantidad de hidróxido durante la extracción como lo propone Foyer: “el catalizador alcalino desprotona preferentemente la función hidróxi de los precursores de aldehído en lugar del fenol al desprotonar los grupos hidróxi de las moléculas muestran un fuerte efecto donador de electrones, lo que reduce por la deslocalización electrónica, la reactividad de las funciones aldehído en posición para. Como resultado, esos precursores de aldehído basada en lignina no son reactivos y, por consiguiente, no son adecuados para la síntesis de resoles libres de formaldehído” (figura 4.2) (Velázquez, 2016). También se pudo observar que no existe una tendencia respecto a la cantidad de formaldehído. Con este experimento se pudo comprobar que el exceso de NaOH, en el proceso de extracción no beneficia la reacción para obtener un pseudoplástico estable, y que

debe haber una relación óptima entre los grupos fenólicos, el hidróxido de sodio y el formaldehído.

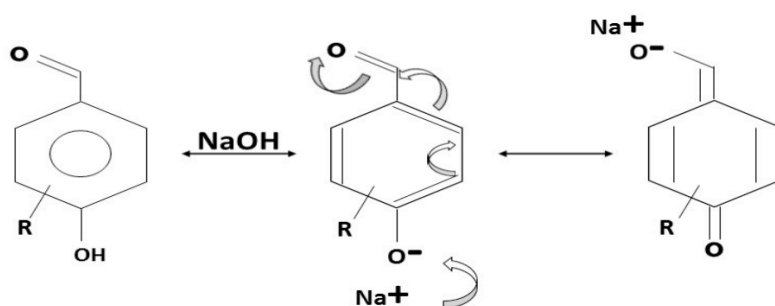


Figura 4.2 Reacción de desprotonación de grupo hidroxilo en derivados de lignina

Tabla 4.1: Rendimiento en porcentaje de la polimerización de taninos.

Muestra	TG1	TG2	TG3	TG4	TG5	TG6	TG7	TG8	TG9
Rendimiento, %	12.95	43.09	42.12	42.92	27.52	3.80	/	/	/

Es importante observar que la muestra con mayor rendimiento de polimerización fue la TG2 con un porcentaje de 43.09% lo que significa que las condiciones óptimas de polimerización es 1 g de NaOH con 26.64 mmoles de formaldehído por gramo de muestra sin embargo con 1.5 g de hidróxido y 13.32 mmoles de hidróxido logra un rendimiento similar.

#### 4.5 Selección del mejor biosorbente

En la búsqueda del gel tánico con mejores propiedades sorbentes, se probaron los 6 Tanigeles con dos muestras tipos de sorbibles el Pb (II) (30 ppm) y azul de metileno (100 ppm). En la figura 4.3 se puede observar, los resultados de sorción de Pb en los Tanigeles, en la gráfica se observa que el TG5 con muestra una capacidad de adsorción de 14 mg g<sup>-1</sup> seguido de TG6 con 12.37 mg g<sup>-1</sup> y el TG4 con 11.38 mg g<sup>-1</sup>, esto dice que funcionan mejor para la retención de este metal

que las muestras TG2 y TG3 que exhiben adsorción nula, aunque éstas tuvieran un mejor rendimiento en la reacción. La corteza como comparativo no fue capaz de adsorber dicho metal.

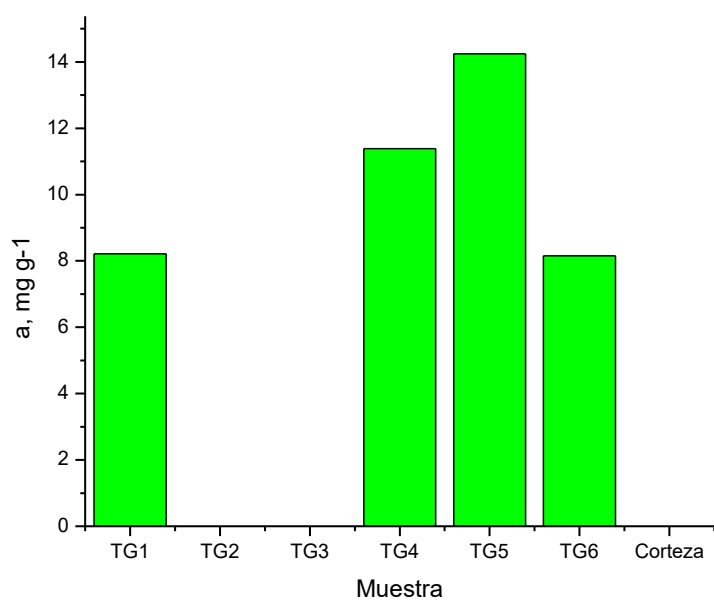


Figura 4.2: Sorción de Pb (II) por los diferentes tanigeles

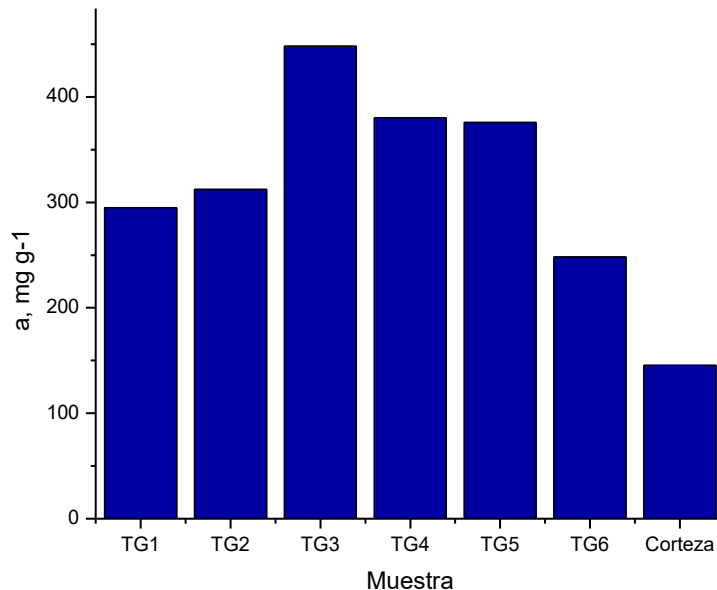


Figura 4.4: Sorción de azul de metileno por los diferentes tanieles

En la figura 4.4 se presentan los resultados de la adsorción representada por el azul de metileno, el mejor sorbente fue el TG3 con una capacidad de adsorción de  $443 \text{ mg g}^{-1}$ , seguido el TG4 con una  $a$  aproximadamente de  $380 \text{ mg g}^{-1}$  y el TG5 con una  $a$  de  $378 \text{ mg g}^{-1}$ , en el caso específico de los colorantes la mejor muestra es la TG3, aunque no es capaz de remover el Pb (II) es bastante capaz de remover colorantes siendo el más alto, y la muestra TG5 es apta para remover colorantes, metales y además se encuentra entre los rendimientos más altos. Cabe resaltar que cualquiera de los geles duplica la capacidad de adsorción de la corteza.

Por los resultados anteriores, se utilizaron las muestras TG3, TG4 y TG5 para realizar el estudio cinético y las isotermas, para el colorante azul de metileno (100 ppm) y de este escoger el mejor sorbente, y probarlo en diferentes colorantes.

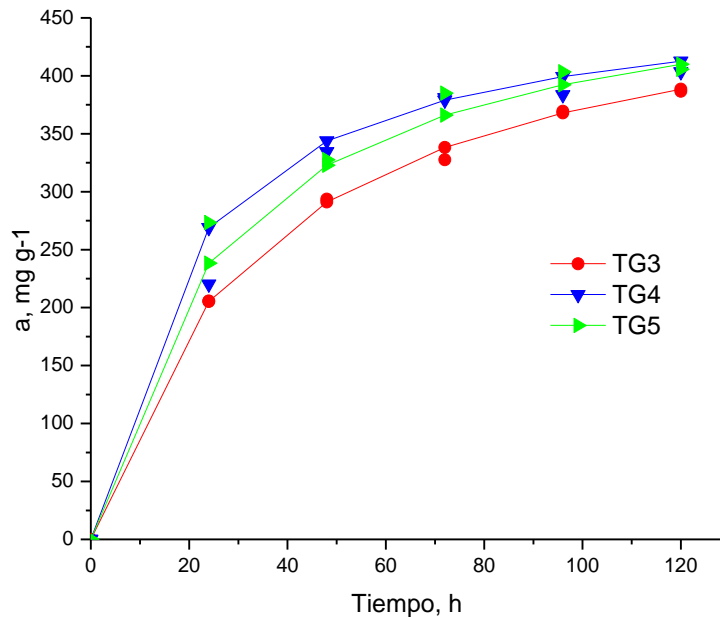


Figura 4.5: Cinética de adsorción de BB9 de los tanigeles TG3, TG4 y TG5.

En la figura 4.5 las curvas que representan las cinéticas de adsorción de azul de metileno para los geles TG3, TG4 y TG5, se puede observar que el equilibrio comienza a partir de las 120 horas, se observa que las muestras TG4 y TG5 tienen una capacidad de adsorción similar.

Los datos experimentales de las curvas cinéticas de adsorción fueron ajustados a los modelos de pseudo-primero orden (Lagergren), pseudo-segundo orden (Ho) además de difusión intrapartícula.

Los principales parámetros de los modelos de Lagergren y Ho obtuvieron valores de su coeficiente de correlación entre 0.86 a 0.95 y 0.9915 a 0.9981 respectivamente, lo cual indica que los tanigeles se adecuan mejor al modelo cinético de pseudo-segundo orden Tabla 4.2. La capacidad de adsorción en el equilibrio a estas condiciones es de aproximadamente  $500 \text{ mg g}^{-1}$  y la muestra que presenta una mayor velocidad es TG4, según el modelo de Ho.

Tabla 4.2: Parámetros cinéticos y factores de correlación para los Tanigeles TG3, TG4 y TG5 según el modelo de Ho y Lagergren

<i>Modelo de Lagergren</i>				
Muestra	$a_e, \text{mg g}^{-1}$	$a_L, \text{mg g}^{-1}$	$K_1 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}$	$R^2$
TG3	386.68	741.29	0.1119	0.8862
TG4	403.49	1050.26	0.1158	0.8680
TG5	405.64	746.80	0.1282	0.9590
<i>Modelo de Ho</i>				
Muestra	$a_e, \text{mg g}^{-1}$	$a_H, \text{mg g}^{-1}$	$K_2 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}$	$R^2$
TG3	386.68	500	$1.68 \times 10^{-4}$	0.9981
TG4	403.49	476.19	$1.77 \times 10^{-4}$	0.9968
TG5	405.64	500	$1.28 \times 10^{-4}$	0.9915

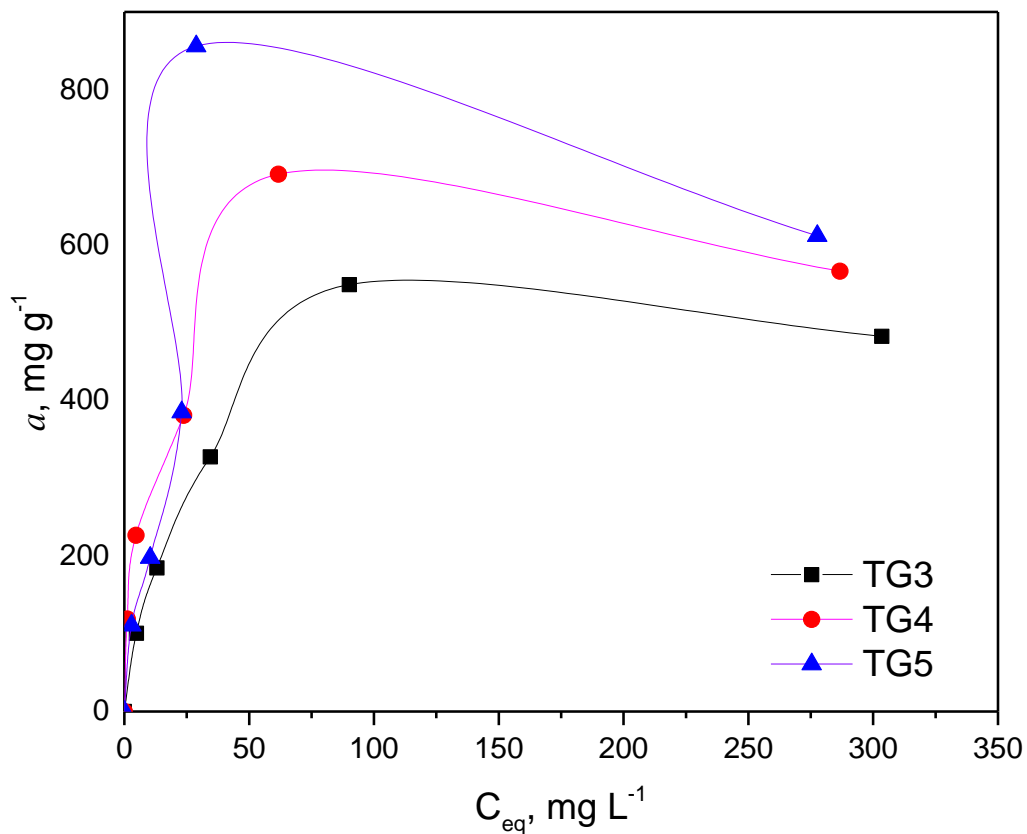


Figura 4.6: Isotherma de BB9 para los tanigeles TG3, TG4 y TG5

Las isothermas de la figura 4.6 muestran que la interacción de los tanigeles con el colorante en solución da una isoterma clase L, subgrupo mx, para TG3 y TG4 y clase H, subgrupo mx para el TG5, el máximo que presentan las isothermas indica que en los tres sorbentes, la concentración máxima, para que pueda haber una sorción es menor a 400 ppm, ya que a mayores concentraciones la fuerzas adsorbato-adsorbato causan desorción. La clase L de los TG3 y TG4 indica que, las moléculas pueden haberse adsorbido de forma horizontal, y que la interacción es de tipo polar entre el sorbato y el sorbente, lo cual es lógico conociendo que el BB9, es básico y la parte cromófora de éste, es un ión positivo y el sorbente puede presentar una carga parcial negativa por la presencia de los polifenoles. Por otro

lado el TG5 presenta una isoterma clase H, lo que indica que el sorbente tiene alta afinidad con el sorbato.

Los datos de las isotermas de adsorción fueron ajustados a los modelos de Freundlich y de Langmuir, se pueden ver en la tabla 4.3.

Tabla 4.3: Parámetros obtenidos de las isotermas de adsorción de BB9 para los tanigales TG3, TG4 y TG5 ajustando a los modelos de Freundlich y Langmuir

Langmuir			
Muestra	$a_m, \text{mg g}^{-1}$	$K_L, \text{L g}^{-1}$	$R^2$
TG3	526.31	$6.16 \times 10^{-2}$	0.9908
TG4	588.23	$2.36 \times 10^{-1}$	0.9951
TG5	625	$8.88 \times 10^{-2}$	0.9908
Freundlich			
Muestra	$K_F, \text{L g}^{-1}$	$n$	$R^2$
TG3	41.7166	2.33	0.9869
TG4	110.21	1.72	0.9991
TG5	40.78	1.27	0.8684

Los resultados de la tabla 4.3 indican que el adsorbente que podría tener la mayor área superficial es el TG5 debido a que la cantidad adsorbida en la monocapa es mucho mayor a las otras dos muestras. El valor de  $K_L$  indica la interacción entre adsorbato-adsorbente y debido a que el valor de  $K_L$  es bajo significa que no se necesita de mucha energía para que esta interacción se dé, pero también es

probable que se desorba fácilmente por otro lado el tanigel TG4 es el que tiene una mayor interacción entre estas muestras, lo que indica que puede retener fuertemente al contaminante; por lo tanto la muestra TG5 podría usarse en la recuperación del colorante adsorbido y la muestra TG4 en el confinamiento de contaminante para su disposición o degradación posterior.

El valor de  $1/n$  fue menor a uno, en el ajuste por Freünlich, por lo que la adsorción resulta favorable.

De acuerdo a los resultados previos, el TG 5 fue seleccionado para el estudio de la sorción de los colorantes y se utilizó para realizar la caracterización y el estudio de la adsorción de los colorantes: básicos BB9, ácidos AB74 y reactivos RB4.

#### *4.6 Caracterización del biosorbente*

El sorbente con mejor desempeño, en los experimentos de sorción de plomo y azul de metileno (TG5) fue caracterizado mediante diversas técnicas:

##### *4.6.1 Caracterización por espectroscopia FTIR*

Mediante la espectroscopia FTIR fue posible identificar los grupos funcionales presentes en la corteza como en el TG5, como se observa en la figura 4.7, la corteza presenta y mayor número de bandas, de las cuales, se identifican las bandas características a los taninos encontradas a 1615-1591, 1346-1306, 1037-1020  $\text{cm}^{-1}$  los cuales corresponden al enlace C-O del anillo de esteres aromáticos del ácido tánico. En el pico 769  $\text{cm}^{-1}$  se puede observar vibración del grupo -CH en posiciones orto.

Las bandas presentes en 3300-3200  $\text{cm}^{-1}$ , 1410-1260  $\text{cm}^{-1}$ , 1020-1037  $\text{cm}^{-1}$ ; en 2900  $\text{cm}^{-1}$  se asigna la banda a los puentes de metileno formados en el proceso de polimerización, mientras que en la banda 1615 se asigna a vibraciones del anillo aromático.

En la figura 4.7 se pueden observar pequeñas bandas a 3700 y 3900  $\text{cm}^{-1}$ , lo que indica la presencia de silicio o aluminio enlazado a grupos OH.

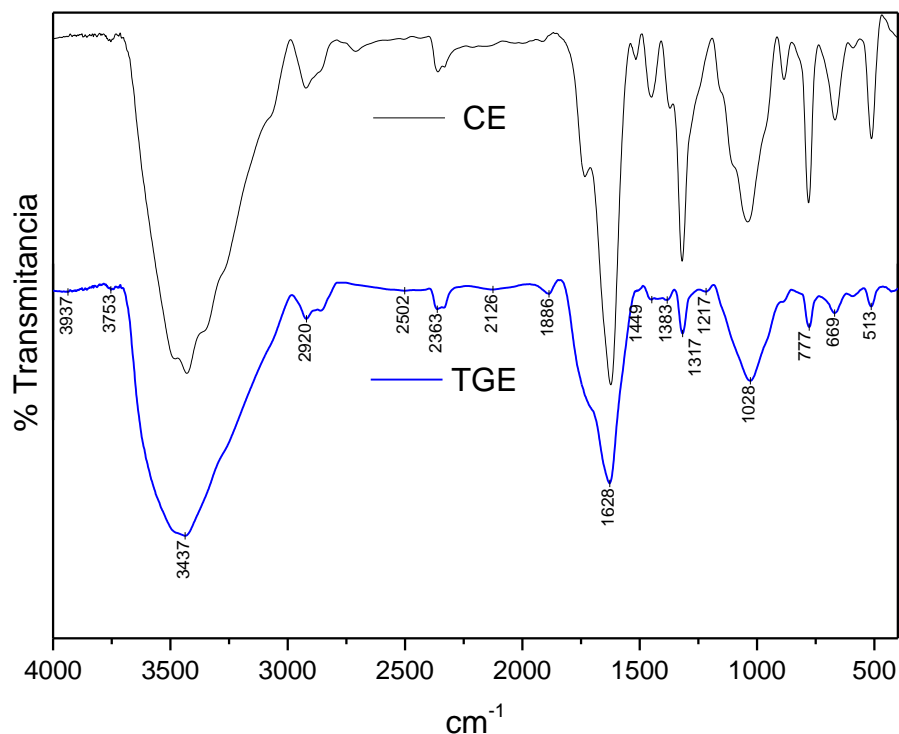
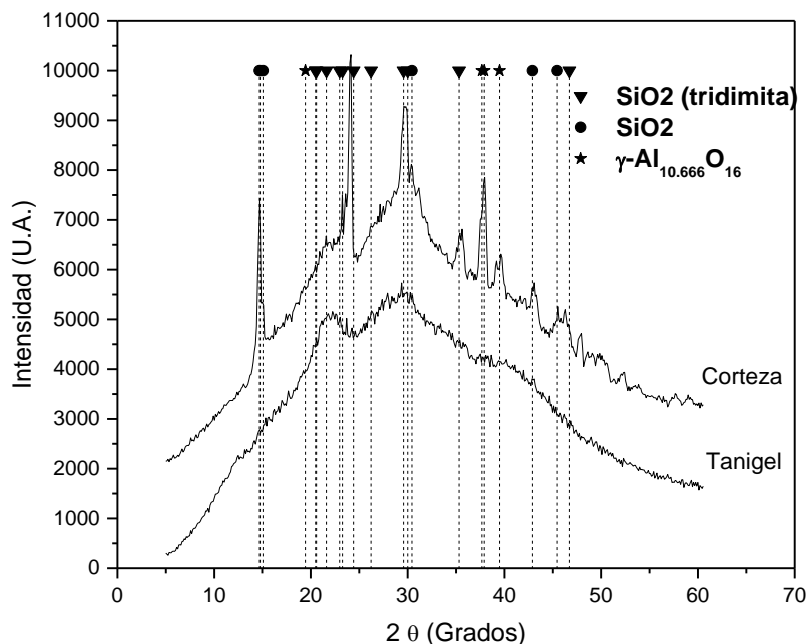


Figura 4.7: Espectro FTIR de la corteza de eucalipto y el TG5

#### 4.6.2 Caracterización difracción de rayos X

En los difractogramas obtenidos por DRX se observa que la estructura del tanigel es amorfa; no obstante hay una señal en  $2\theta$  entre  $20-25^\circ$ , la cual puede atribuirse a la presencia de  $\text{SiO}_2$ , asimismo se observan otra señal entre  $30^\circ$  y  $40^\circ$  que puede identificarse como una fase de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; como se visualizó previamente por infrarrojo, este resultado es interesante debido a que estas fases se encuentran presentes desde la corteza tal y como se distingue en la figura 4.8, es decir que después del proceso de polimerización aún se mantienen en el producto final, sin embargo no parece interferir en el proceso de adsorción. Por otro lado, es

destacable este resultado dado que, hasta el momento no se ha reportado un estudio como éste para la corteza del eucalipto.



Figur 4.8: Difractograma del tanigel TG5 y corteza de eucalipto.

#### 4.6.3 Caracterización microscopía electrónica de barrido SEM

Con la microscopía fue posible, determinar una morfología propia de los tanigeles, esto ya ha sido reportado (Yurtsever, 2012)(Sánchez-Martín, 2011);no se observa una superficie porosa, sólo es posible notar bloques y cúmulos de diferentes tamaños. En la Figura 4.9 se observa la morfología del TG5, donde se distingue la aglomeración de bloques de tamaño de aproximadamente 1 µm y se notan cúmulos de partículas más pequeñas.

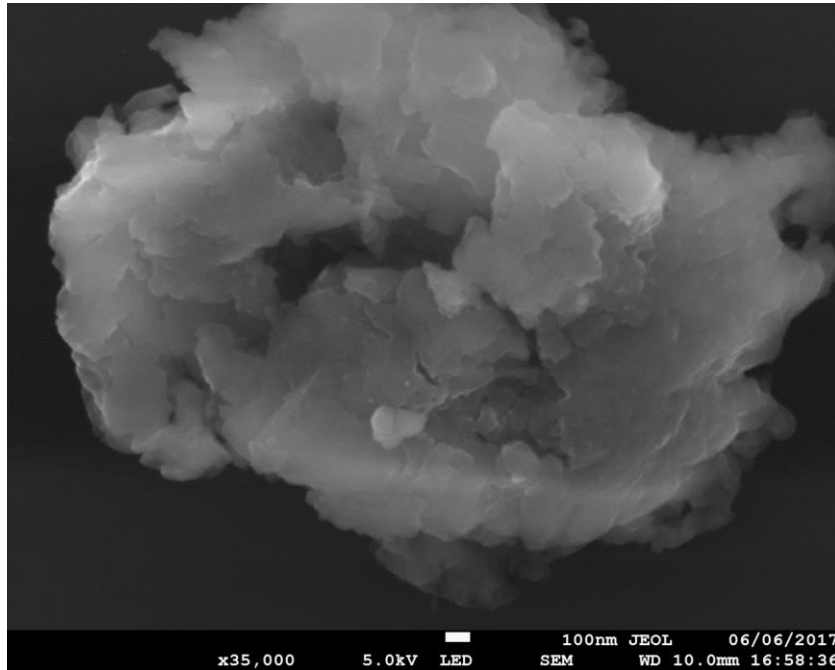


Figura 4.9: Morfología del Tanigel TG5

Distribución de carga superficial, punto de carga cero.

El punto de carga cero, es el valor de pH en el cual la carga de la superficie del adsorbente neutra; es decir; las concentraciones de  $H^+$  y  $OH^-$  adsorbidos sobre la superficie es cero. La carga superficial del tanigel entre pH 4 y 10 (figura 4.10) es muy cercana a cero, lo que significa que en su superficie coexisten grupos superficiales de carácter ácido y básico, y el punto de carga cero está en el valor de pH igual a 7.1, (figura 4.11). Esto indica que el gel puede absorber solutos en solución en un amplio intervalo de pH, sin que este afecte el proceso.

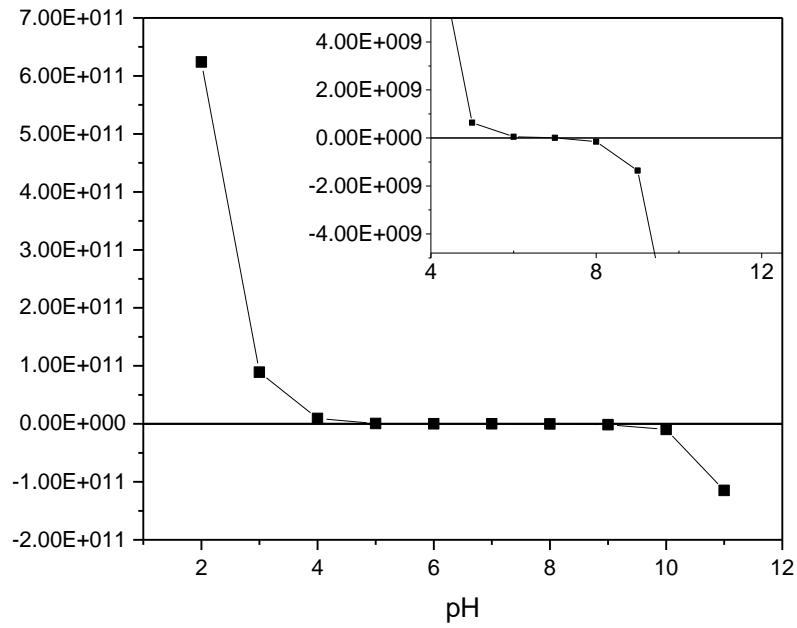


Figura 4.10: Determinación de la carga superficial del Tanigel TG5

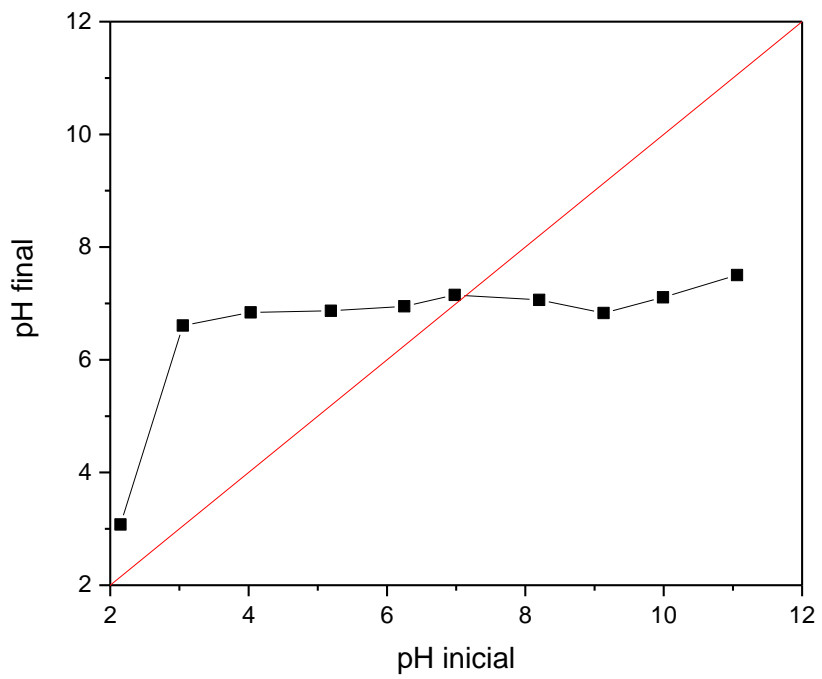


Figura 4.11: Determinación del punto de carga cero del tanigel TG5

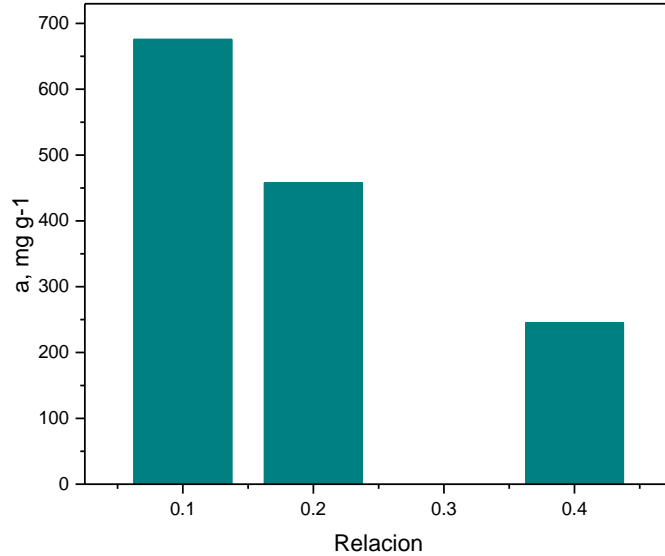


Figura 4.12: Relación masa-volumen del tanigel TG5 y una solución de BB9

En la gráfica de la figura 4.12, se muestra la relación masa-volumen, este parámetro se determinó, para optimizar la cantidad de sorbente ya que al aumentar la cantidad de volumen aumenta también la cantidad de moléculas de colorante en solución y eso ayuda a que la capacidad de adsorción máxima del adsorbente sea mucho mayor, sin embargo se utilizó la relación 0.2 debido a que la relación 0.1 (que es la óptima) requiere valores muy pequeños de masa, la cual es difícil de manipular para los experimentos de adsorción.

#### 4.7 Pruebas de sorción

El estudio de sorción de los colorantes en el TG5 se realizó mediante la construcción de cinéticas de isothermas de adsorción. En las curvas cinéticas (figura 4.13) se observa que el orden de la cantidad adsorbida es: BB9>AB74>RB4. Este resultado es lógico de acuerdo, al tamaño de los colorantes del tabla 1.2, y el equilibrio para los colorantes RB4 y AB74 se alcanza a las 48 horas mientras que para el BB9 tarda más horas, sin embargo, aunque tarda más su capacidad de adsorción es superior a la de los otros colorantes.

Las curvas cinéticas de adsorción se ajustaron a los modelos de pseudo-primer orden y pseudo segundo orden. Los parámetros obtenidos se pueden observar en la tabla 4.4, los valores del factor de correlación la adsorción de los tres colorantes se ajusta más al modelo cinético de pseudo segundo orden, ya que los valores de  $R^2$  se sitúan entre 0.987 y 0.994, como ya se había observado antes. Además de que la cantidad adsorbida calculada con este modelo  $a_h$  fue similar a la cantidad de sustancia adsorbida experimental en el equilibrio.

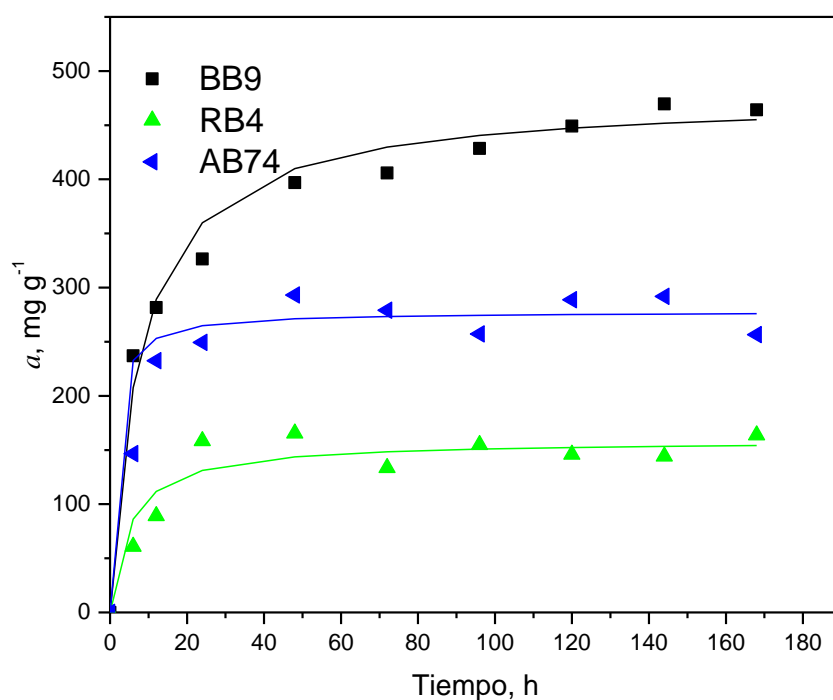


Figura 4.13: Cinética de adsorción de los colorantes BB9, RB4 y AB74 con el tanigel TG5

Tabla 4.4: Parámetros cinéticos y factores de correlación según el modelo de Lagergren y Ho, para los colorantes BB9, RB4 y AB74 con el tanigel TG5

<i>Modelo de Lagergren</i>				
Muestra	$a_e, \text{mg g}^{-1}$	$a_i, \text{mg g}^{-1}$	$K_1 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}$	$R^2$
BB9	469.59	407.52	$7.32 \times 10^{-2}$	0.9449
RB4	165.42	48.55	$3.63 \times 10^{-2}$	0.2948
AB74	293.11	64.66	$2.92 \times 10^{-2}$	0.1484
<i>Modelo de Ho</i>				
Muestra	$a_e, \text{mg g}^{-1}$	$a_h, \text{mg g}^{-1}$	$K_2 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}$	$R^2$
BB9	469.59	476.19	$2.82 \times 10^{-3}$	0.994
RB4	165.42	158.73	$1.15 \times 10^{-3}$	0.987
AB74	293.11	270.27	$2.48 \times 10^{-3}$	0.988

Para entender cómo se da la interacción colorante-adsorbente y su capacidad de adsorción. Se construyeron las isothermas para los diferentes colorantes basados en el tiempo de equilibrio y los valores de carga superficial obtenidos.

Es posible observar que según la clasificación de Giles las isothermas de los tres colorantes, pertenecen al grupo 2 (tabla 4.5), el colorante BB9, presenta una gran afinidad por el TG5 a los diferentes valores de pH (isoterma tipo H). El colorante RB4 y AB74, cambian su la forma de adsorberse de S a L (de vertical a horizontal) y de L a S (horizontal a vertical) respectivamente en el valor de pH, donde el sorbente es casi neutro. La adsorción de los colorantes en el TG5 depende de la accesibilidad de las moléculas del colorante en la superficie interna del tanigel; las interacciones moleculares del colorante y la superficie del adsorbente. Cuando el tanigel es inmerso en la solución acuosa, este desarrolla

una carga superficial que viene dada de la disociación de los grupos superficiales; esta carga va a depender del pH de la solución y las características superficiales del adsorbente; y las fuerzas de interacción entre las moléculas componentes de la disolución (Brockman, 1972).

Tabla 4.5: Isotermas de adsorción del tanigel TG5 sobre los sistemas estudiados según la clasificación de Giles.

pH	BB9	RB4	AB74
3	H2	S2	L2
5	H2	L2	S2
10	H2	S2	L2

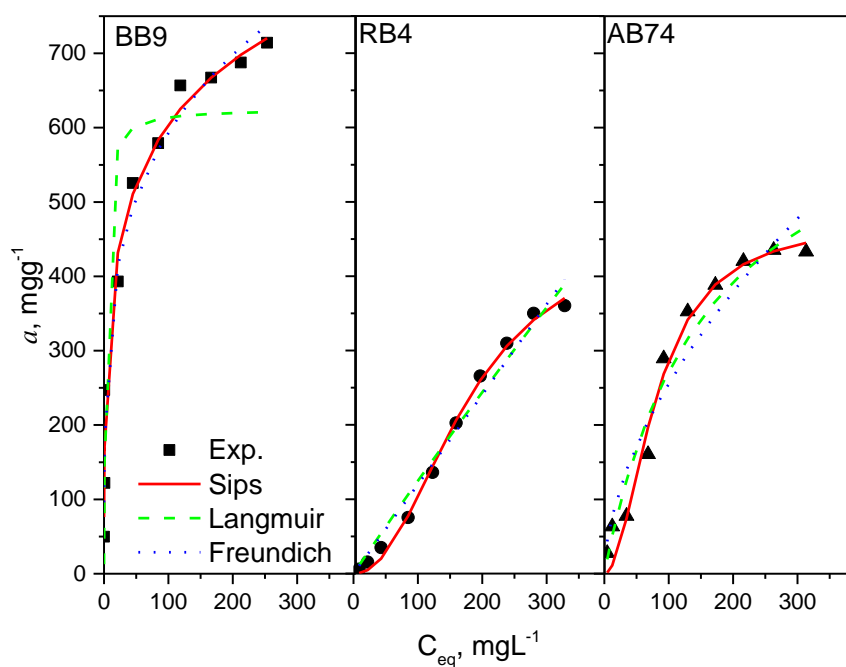


Figura 4.14: Isotherma de adsorción de los colorantes BB9, RB4 y AB74 a pH de 3.

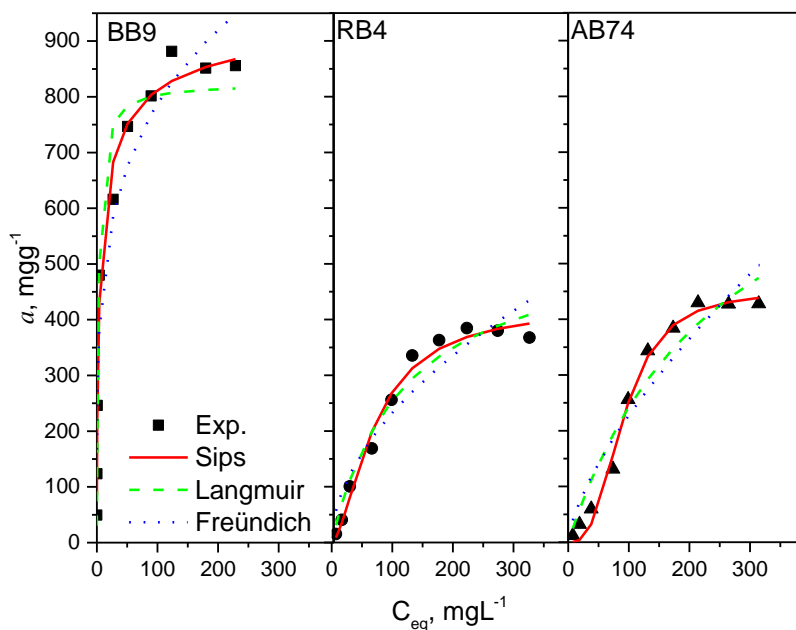


Figura 4.15: Isotherma de adsorción de los colorantes BB9, RB4 y AB74 a pH de 5

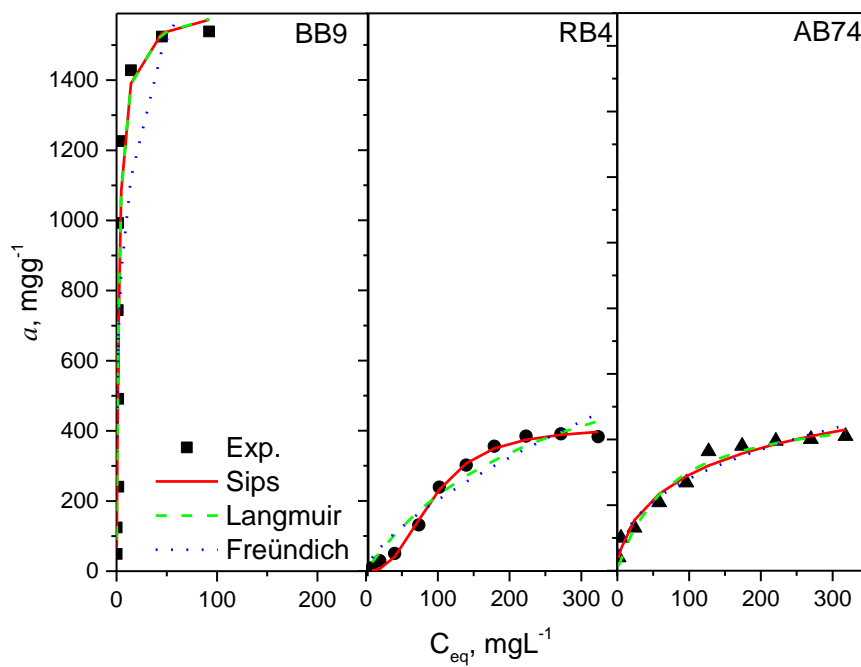


Figura 4.16: Isotherma de adsorción de los colorantes BB9, RB4 y AB74 a pH de 10

El las figuras 4.14 a 4.16, se muestran las isotermas de adsorción de los colorantes en TG5, a los tres valores de pH, y en la tabla 4.6 los resultados analizados con los modelos teóricos, los cuales fueron ajustados, por regresión no lineal, usando como función objetivo, la desviación estándar. De acuerdo con los resultados, el colorante BB9, presentó una mayor capacidad de sorción a todos los valores de pH, incrementado la cantidad sorbida con el valor de pH, este comportamiento es dado por la naturaleza tanto del adsorbente como del adsorbato, puesto que la naturaleza del tanigel tiene mayor afinidad por los colorantes catiónicos, un factor importante en la adsorción es el tamaño del colorante, por lo que el colorante de BB9 es mejor adsorbido ya que es el más pequeño de los tres estudiados. Los colorantes AB74 y RB4, se adsorben en una cantidad similar, esto puede estar ligado a tamaño de la molécula de los colorantes y a su carácter aniónico.

Tabla 4.6: Constantes de adsorción de Langmuir, Freundlich Sips de los colorantes BB9, RB4 y AB74 a sus diferentes valores de pH en el TG5.

	<b>Langmuir</b>				<b>Freünlich</b>				<b>Sips</b>				
	$a_{mL}$	$K_L, 10^{-3}$	$\sigma$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$\sigma$	$R^2$	$q_s$	$a_s, 10^{-3}$	$n_s$	$\sigma$	$R^2$
<b>BB9</b>													
<b>PH 3</b>	<b>625.798</b>	<b>510.02</b>	<b>83.187</b>	<b>0.9937</b>	<b>202.675</b>	<b>0.234</b>	<b>37.752</b>	<b>0.9376</b>	<b>1624.337</b>	<b>136.23</b>	<b>0.319</b>	<b>34.849</b>	<b>0.9376</b>
<b>PH 5</b>	824.203	383.22	59.035	0.9979	280.126	0.225	71.952	0.9065	978.536	3.55.73	0.569	34.559	0.9065
<b>PH 10</b>	<b>1613.844</b>	<b>427.37</b>	<b>217.090</b>	<b>0.9901</b>	<b>582.372</b>	<b>0.246</b>	<b>284.79 6</b>	<b>0.7023</b>	<b>1610.306</b>	<b>426.39</b>	<b>1.011</b>	<b>217.083</b>	<b>0.7023</b>
<b>AB74</b>													
PH3	<b>701.210</b>	<b>6.358</b>	<b>30.392</b>	<b>0.8026</b>	<b>18.583</b>	<b>0.569</b>	<b>41.224</b>	<b>0.961</b>	<b>475.216</b>	<b>0.164</b>	<b>1.984</b>	<b>23.4383</b>	<b>0.961</b>
PH 5	857.243	3.94	39.022	0.315	9.831	0.682	49.346	0.9712	450.461	0.002	2.916	16.726	0.9712
PH 10	<b>508.684</b>	<b>14.70</b>	<b>28.287</b>	<b>0.9735</b>	<b>45.510</b>	<b>0.395</b>	<b>26.981</b>	<b>0.9637</b>	<b>780.121</b>	<b>34.56</b>	<b>0.620</b>	<b>24.079</b>	<b>0.9637</b>
<b>RB4</b>													
<b>PH 3</b>	<b>5538.526</b>	<b>0.230</b>	<b>19.935</b>	<b>0.6671</b>	<b>1.155</b>	<b>1.008</b>	<b>20.280</b>	<b>0.9951</b>	<b>467.047</b>	<b>0.012</b>	<b>2.189</b>	<b>8.2173</b>	<b>0.9951</b>
<b>PH5</b>	558.058	8.39	26.230	0.7797	20.436	0.528	42.255	0.9461	424.825	0.84	1.658	17.758	0.9461
<b>PH10</b>	<b>761.200</b>	<b>3.96</b>	<b>33.343</b>	<b>0.0026</b>	<b>8.892</b>	<b>0.679</b>	<b>43.491</b>	<b>0.9667</b>	<b>411.187</b>	<b>0.006</b>	<b>2.638</b>	<b>11.362</b>	<b>0.9667</b>

Según los datos de la tabla 4.6 es posible observar que para el colorante BB9 a sus diferentes valores de pH la adsorción se ajusta mejor al modelo de Langmuir con valores de  $R^2$  arriba de 0.99, esto sugiere que se completó la monocapa y que cada sitio activo sobre la superficie del adsorbente tiene la misma probabilidad de enlazarse a una molécula de colorante, además de que no existe interacción entre las moléculas del colorante BB9 en solución mientras se lleva a cabo la adsorción (Sandoval-Ibarra, 2015).

Los colorantes RB4 y AB74 se ajustan a los modelos de Freundlich y de Sips por tener los mismos valores  $R^2$  sin embargo se ajustan mejor al modelo de adsorción de Sips por ser menor el valor de función objetivo o desviación estandar. El hecho de que se ajusten a este modelo indica que existe heterogeneidad en la adsorción de estos colorantes tanto por su carácter aniónico como por su tamaño <sup>[78]</sup>. Esto significa que el adsorbato no puede ocupar todos los sitios del adsorbente de la misma forma y se puede entender también por la forma de las Isotermas donde ambos colorantes a diferentes valores de pH son S y L esto quiere decir que llega a existir competencia por los sitios activos del adsorbente y que son adsorbidos rápidamente impidiendo que continúe y otras moléculas puedan ocupar los espacios.

## Conclusiones:

En este trabajo se logró observar que la cantidad extraída de taninos de la corteza aumenta conforme aumenta la cantidad de Hidróxido de Sodio, sin embargo a cantidades mayores de 0.8 M de Hidróxido de Sodio los taninos obtenidos no pueden polimerizar. Por ello para la polimerización se encontró que la cantidad adecuada de Hidróxido de Sodio como de Formaldehído fue de 1 g y 2 mL respectivamente. Esta relación asegura un tanigel que tiene la capacidad de remover metales y colorantes en solución de manera eficiente.

La caracterización del material mostró la presencia de silicio desde la corteza y que se mantiene aún después de la polimerización aunque este elemento no parece interferir con la capacidad de adsorción del material, se confirmó la polimerización de los taninos condensados por los pichos observados por medio de la espectroscopia infrarroja y aunque el SEM no mostró que la estructura de los geles fuera altamente porosa el hecho de que tenga muchos sitios activos permite realizar eficazmente la adsorción de solutos en un amplio rango de pH como es de 4 a 10 según los resultados del punto de carga cero.

La  $Q_{max}$  de los colorantes aumenta conforme se aumenta el valor de pH de la solución haciendo del pH de 10 el mejor pH para adsorberlos, también se observó que la adsorción de colorantes en orden de eficacia es un colorante catiónico, colorante aniónico y colorante reactivo.

## Bibliografía

- Aguilar, G. A. (1985). *Adsorción y Catálisis*. Puebla, México: Textos BUAP.
- Aguilar, J. M. (2017). Remoción de colorantes textiles en agua mediante columnas empacadas con absorbentes híbridos. *Jóvenes en la ciencia*, 359-363.
- AL, A. (2003). *Ecología Química*. México: Plaza y Valdés Editores.
- Arivoli S, T. M. (2008). Kinetic, mechanistic, thermodynamic and equilibrium studies on the adsorption of Rhodamine B by acid activated low cost carbon. *The Electronic Journal of Chemistry*, 187-200.
- Bacelo, H. A. (2016). Tannin-based biosorbents for environmental applications -A review. *Chemical Engineering Journal*, 575-587.
- Barbehenn RV, C. P. (2011). Tannins in plant-herbivore interactions. *Phytochemistry*, 1551-1565.
- Brockman, A. L. (1972). Chemical for textile industry IV. Speciality chemicals and their uses. *Textile Journal of Australia*, 27-28.
- C. D. I. Sepúlveda, T. B. (2016). Correlación entre índices urbanos: La gestión del agua de uso urbano y la marginación urbana. *Urbano*, 50-59.
- Cabrera-Carrión, J. L.-J.-T.-C. (2017). Variación del contenido de alcaloides, fenoles, flavonoides y taninos en Moringa Oleifera Lam. en función de su edad y altura. *Bioagro*, 53-60.
- Carmona, J. G. (1999). *Fisicoquímica Tomo II*. Puebla: Textos científicos, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- CONAGUA. (2008). *Estudio de clasificación del río Atoyac, Puebla-Tlaxcala*. México.
- CONAGUA. (20 de Julio de 2014). *Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales*. Obtenido de Plan Hidrico 2013-2018: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales Plan Nacional Hídrico 2013-2018. Plan Nacional de Desarrollo <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07>
- Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Biosource technology*, 1061-1085.
- D'Mello, J. (1992). Chemical constraints to the use of tropical legumes in animal nutrition. *Animal Feed Science and Technology*, 237-261.
- Das, N. (2010). Recovery of precious metals through biosorption -a review. *Hydrometallurgy*, 180-189.
- Deepti, G. M. (1992). Natural dyes and their application to textiles. *Indian Institute of Technology Delhi*, 10-25.
- F. Rouquerol, J. R. (2013). *Adsorption by powders & porous solid*. England : Academic Press .

- Fernández, E. C. (1995). *Estudio de la composición tanica de Madera, Corteza y hojas de Eucalyptus camadulensis, E. globulus y E. rudis*. Madrid : Universidad Complutense de Madrid.
- Gabriel H, H. J. (2008). Decolouration of reactive blue dye KN-R. *Research Journal of Applied Sciences* , 216-224.
- Gallo, S. A.-Z.-R. (2017). Estudio de la toxicidad asociada al vertimiento de aguas residuales con presencia de colorantes y pigmentos en el área metropolitana del valle de Aburra. *Revista EIA*, 13-26.
- García, E. V. (2014). *Desarrollo de materiales para adsorción (Tesis Doctoral)*. Malaga : Universidad de Málaga.
- García-Nieto, E. C.-Y.-S.-G.-A.-C.-C. (2011). Plomo y Arsenico en la subcuenca del Alto Atoyac en Tlaxcala, México . *Revista Chapingo*, 7-17.
- Giles, C. H. (1960). Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the chemical society* , 3973-3993.
- Giner-Chavez, B. I. (1996). *Condensed tannins in tropical forages*. NewYork: Cornell University.
- Gleick, P. H. (2001). Safeguarding our water-making every drop count. *Scientific American*, 40-45.
- Greenpeace. (2014). *Ríos Tóxicos: Lerma y Atoyac, La historia de la Negligencia continua*. Ciudad de México, México: Greenpeace México.
- Gregg, S. J. (1967). Adsorption surface area and porosity. *Journal of The Electrochemical Society*, 279C-279C.
- GUERRERO, C. (2013). *Principios de Química Orgánica. Guía de laboratorio*. Universidad Nacional de Colombia . Colombia : Editorial Academica Española.
- Gupta, V. K. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal -a review. *Journal of enviromental management* , 2313-2342.
- Hagerman, A. E. (2002). *Tannin Chemistry* . Miami : Oxford University .
- Hagerman, A. E. (2011). *The tannin hadbook*. Miami: Oxford University.
- Han, F. S. (2009). Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis* , 25-40.
- Hemming JDC, L. R. (1999). Effects of light and nutrient availability on aspen: growth, phytochemistry, and insect performance. *Journal of Chemical Ecology* , 1678-1714.
- Heywood, H. V. (1985). *Las Plantas con flores*. Barcelona: Reverté S.A.
- Ho, Y. S. (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process safety and Enviromental Protection* , 183-191.

- I. Labunska, K. b. (2010). *Desperdicios Rusos 2: Una actualización de los PBDE y otros contaminantes detectados en el área de San Petersburgo, Rusia*. San Petersburgo, Rusia: Exeter.
- I.I. Savin, R. B. (2008). Wastewater characteristics in textile finishing mills . *Enviromental Engineering and Management Journal* , 859-864.
- J.C. Akan, F. A. (2009). Impact of tannery and textile effluent on the chemical characteristics of Chawalla River, Kano State Nigeria. *Australian Journal of Basic Applied Sciences* , 1933-1947.
- M. Ahsopp, P. C. (2001). *Incineración y salud humana: estado de conocimiento sobre los impactos de los incineradores de desperdicios en la salud humana*. Reino Unido .
- M. Waisberg, P. J. (2013). Molecular and celular mechanisms of cadmiun carcinogenesis. *Toxicology* , 95-117.
- Malmqvist, B. R. (2002). Threats to the running water ecosystems of the world. *Enviromental conservation* , 134-153.
- María Dos Santos Afonso, M. M. (2014). *Química y Color en los Textiles*. Buenos Aires, Argentina: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UBA).
- María Eugenia de la Peña, J. D. (2013). *Tratamiento de Aguas Residuales en México* . México: BID.
- Martín, J. S. (2011). Absorbentes naturales a partir de taninos. Una propuesta de reutilización de residuos forestales para la purificación de aguas. *Cuides*, 125-139.
- Merck . (22 de Julio de 2017). *Methylene Blue* . Obtenido de [http://www.merckmillipore.com/MX/es/product/Methylene-Blue---CAS-61-73-4---Calbiochem,EMD\\_BIO-457250?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com.mx%2F](http://www.merckmillipore.com/MX/es/product/Methylene-Blue---CAS-61-73-4---Calbiochem,EMD_BIO-457250?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com.mx%2F)
- Mestanza Mateos, M. (2012). *Estudio de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes*. Madrid: Universidad Complutense de Madrid.
- Montgomery, D. P. (2006). *Introducción al análisis regresión lineal 3ra. Ed.* Mexico : Editorial Continental.
- Morales, M. M. (2016). Simulacion de diferentes alternativas de gestión de los recursos hídricos del acuífero Puebla-Atoyac. *Ingeniería Revista Académica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Yucatán.*, 62-72.
- Moreno, A. F. (2012). Adsorción de Azul de metileno sobre cascarilla de arroz . *Producción + Limpia*, 9-18.
- 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 calculo de reservas. *Revista Fuentes*, 131-140.
- Nacional Center for Biotechnology Information, Pubchem. (22 de Julio de 2017). *Methilene Blue Anhydrous* . Obtenido de

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6099#section=Computed-Properties>

- Nacional Center for Biotechnology Information, Pubchem. (22 de Julio de 2017). *Reactive Blue 4*. Obtenido de [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Reactive\\_Blue\\_4#section=Names-and-Identifiers](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Reactive_Blue_4#section=Names-and-Identifiers)
- Nacional Center for Biotechnology Information, Pubchem. (22 de Julio de 2017). *Indigo Carmine*. Obtenido de <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5284351#section=Computed-Properties>
- Neucere, N., & Jacks, T. a. (1978). Interactions of globular protein with simple polyphenols. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 214-216.
- Nykänen H, K. J. (2004). Damage-induced changes in woody plants and their effects on insect herbivore performance a meta-analysis. *Oikos*, 247-268.
- Organizacion de las Naciones Unidas. (2006). *El agua, una responsabilidad compartida. 2do Informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hidricos del Mundo*. Kioto, Japon : UN Water.
- Oscik, J. (1982). *Adsorption*. West Sussex : Chichester .
- Ossipov, V. H. (2001). Phenolic and phenolic-related factors as determinants of suitability of mountain birch leaves to an herbivorous insect. *Biochemical Systematics and Ecology*, 223-240.
- Penfold, A. R. (1961). *The eucalypts*. London: London and Interscience publishers.
- Poverty Environment Partnership . (2006). *Linking Poverty reduction and water management* . Ginebra: WHO.
- R. Faryal, A. H. (2005). Isolation and characterization of various fungal strains from textile effluent for their use in bioremediation. *Pakistan Journal Botany*, 1003-1008.
- Renobales, G. &. (2001). *Plantas de interes farmaceutico* . País Vasco : Universidad del País Vasco/EHU.
- Ruiz, F. &. (2012). Review of Cultivation, History and Uses of Eucalypts in Spain. . *In conference of Eucalyptus species management, history, status and trends in Ethiopia Addis Abada (Ethiopia) 15th-17th September*, (pág. 15). Addis Abada, Ethiopia .
- Ruthven, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes* . Chichester : John Wiley & Sons .
- Saidman, E. Y. (2002). A theoretical and experimental study on the solubility dissolution rate, structure and dipolar moment of flavone in ethanol. *Journal of molecular structure*, 1-13.
- Salminen J-P, R. T. (2004). Seasonal variation in the content of hidrolysable tannins, flavonoid glycosides and proanthocyanidins in oak levels. *Journal of Chemical Ecology*, 1693-1711.

- Sánchez-Martín, J. B.-H.-P. (2011). Adsorbent biopolymers from tannin extracts for water treatment. *Chemical Engineering Journal* , 1241-1247.
- Sandoval-Ibarra, F. D.-C.-F. (2015). Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivos. *Educación química* , 307-313.
- Santa Cruz, Biotechnology . (25 de Julio de 2017). *Metilene Blue* . Obtenido de <http://repositorio.utn.edu.ec/bitstream/123456789/631/4/capitulo4.pdf>
- Santa Cruz, Biotechnology . (22 de Julio de 2017). *Reactive Blue 4* . Obtenido de <https://www.scbt.com/scbt/product/reactive-blue-4-13324-20-4?requestFrom=search>
- Schofield, P. M. (2001). Analysis of condensed tannins: a review. *Animal Feed Science and Techonology*, 21-40.
- Secula, M. S. (2011). An experimental study of indigo carmine removal from aqueous solution by electrocoagulation. *Desalination* , 227-235.
- Sharma, K., Sharma, S., Sharma, S., Singh, P., Kumar, S., Grover, R., & Sharma, P. (2007). A comparative study on characterization of textile wastewaters (untreated and treated) toxicity by chemical and biological tests. *Chemosphere*, 48-54.
- Swain, T. (1979). *Tannins and lignins* . NewYork : Academic Press .
- T. Kuberan, J. A. (2011). Biodegradation of azo dye by *Listeria* spp. *International Journal Enviromental Science* , 1760-1770.
- T. Robinson, G. M. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 247-255.
- Toth, J. (2002). *Adsorption*. New York-Basel: Marcel Dekker Inc.
- UNESCO. (2009). *World Water Assesment Programe*. Londres: EarthScan.
- UNESCO. (22 de Marzo de 2017). *Día Mundial del Agua 2017 Las aguas residuales, un recurso no aprovechado* . Obtenido de <http://www.unesco.org/new/es/unesco/events/prizes-and-celebrations/celebrations/international-days/world-water-day-2017/>
- UNESCO. (2017). *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017*. París.
- Universidad de Oxford . (1999). *Diccionario de Química* . Madrid : Complutense de Madrid .
- Vázquez, G. G.-A.-S. (2001). Characteristics of *Pinus pinaster* bark extracts obtained under various extraction conditions. *Holz als Roh-und werkstoff*, 451-456.
- Velázquez, H. E. (2016). Resinas termoestables de Fenol-formaldehido. *Revista Iberoamericana de Polimeros* .
- Whittaker RH, F. P. (1971). Allelochemicals: chemical interactions between species. *Science* , 757-770.

Wikipedia. (14 de Marzo de 2017). *Azul de metileno*. Obtenido de [https://es.wikipedia.org/wiki/Azul\\_de\\_metileno](https://es.wikipedia.org/wiki/Azul_de_metileno)

Yagnesh. (03 de Mayo de 2015). *Classification of Dyes* . Obtenido de LinkedIn Corporation: <https://fr.slideshare.net/yagnesh96/classification-of-dyes>

Yurtsever, M. &. (2012). Adsorption and desorption behavior of silver ions onto valonia tannin resin. *Transactions of nonferrous metals society of China*, 2846-2854.