



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
FACULTAD DE INGENIERÍA
COLEGIO DE INGENIERÍA TEXTIL

**ADSORCIÓN DE ALCOHOL POLIVINÍLICO EN CARBÓN
ACTIVADO OBTENIDO A PARTIR DE LODOS RESIDUALES
TEXTILES**

Tesis presentada para obtener el título de:
LICENCIADO EN INGENIERÍA TEXTIL

Presenta:
JESÚS DÍAZ LÓPEZ

Directora:
DRA. LIDIA ESMERALDA GARCÍA DÍAZ

Asesora interna:
DRA. ALEJANDRA ALICIA PELÁEZ CID

PUEBLA, PUE.

MAYO 2024



Oficio No. SAC/0735/2024

**C. Jesús Díaz López -201750429-
Pasante de la Licenciatura en Ingeniería
Textil
Presente.**

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

“ADSORCIÓN DE ALCOHOL POLIVINÍLICO EN CARBÓN ACTIVADO OBTENIDO A PARTIR DE LODOS RESIDUALES TEXTILES”

Por lo anterior hago de su conocimiento que se asigna como Directora de tema a la Dra. Lidia Esmeralda García Díaz -100518462-.

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

Atentamente
“Pensar bien para vivir mejor”
H. Puebla de Z. a 16 de abril de 2024

M. I. Angel Cecilio Guerrero Zamora
Director



M'ACGZ/M'VGL/barv
C.c.p. Archivo

M. I. Angel Cecilio Guerrero Zamora
Director de la Facultad de Ingeniería
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
P r e s e n t e.

La que suscribe: Dra. Lidia Esmeralda García Díaz, directora del tema de tesis

“ADSORCIÓN DE ALCOHOL POLIVINÍLICO EN CARBÓN ACTIVADO OBTENIDO A PARTIR DE LODOS RESIDUALES TEXTILES”

Presentada por el C. Jesús Díaz López -201750429-, pasante del Colegio de Ingeniería Textil, y en atención al oficio No. SAC/0735/2024 con fecha de emisión 16 de abril de 2024, me permito informar a Usted que después de haber revisado cuidadosamente el contenido temático, metodología, redacción y ortografía de la tesis correspondiente, no tengo inconveniente en autorizar la impresión del mismo.

Sin otro particular, le reitero la seguridad de mi más atenta y distinguida consideración.

A t e n t a m e n t e
“Pensar bien, para vivir mejor”
H. Puebla de Z. a 18 de abril de 2024



Dra. Lidia Esmeralda García Díaz
Directora de Tema

Dedicatoria

dédiée à mama et Kitty

Agradecimientos

A las integrantes de la comisión revisora y miembros del jurado

1. Dra. Alejandra Alicia Peláez Cid
2. Dra. Gabriela Vidal García
3. Dra. Lidia Esmeralda García Díaz

A las personas e instituciones que favorecieron el desarrollo de la tesis

A la Dra. Lidia Esmeralda García Díaz por su dedicación y paciencia para el desarrollo de este trabajo, así como por el apoyo y los consejos en el ámbito académico y personal.

A las personas que integran el cuerpo académico BUAP-CA-365 “Investigaciones Interdisciplinarias en Ciencias de Materiales”, por sus valiosas aportaciones en los coloquios internos.

A todas las personas del laboratorio de Adsorción y cromatografía por su ayuda y apoyo tanto en el aspecto académico como personal durante este tiempo: a la Dra. María de la Paz Elizalde, Dra. María del Rayo Guevara, Dr. Erick Ramírez, Dra. Alejandra Álvarez, Dani, Camila, Brenda, Emanuel, Aimé, Diego, Adriana y Monse.

A las personas del colegio de ingeniería textil, docentes y amistades, por la formación profesional recibida y el apoyo, especialmente a la Dra. Alicia Peláez, Mtra. María Luisa Castellanos, Ing. Gabriela Romero y Mtro. Gianfranco Pizar.

Al Mtro. José Luis García Zamora por su apoyo en caracterizaciones de agua residual y asesorías académicas.

Al Laboratorio Nacional de Materiales Porosos MatPore, por las caracterizaciones de materiales realizadas en la Universidad de Guanajuato por la Dra. Araceli Jacobo y en el Instituto Tecnológico de Aguascalientes por el Dr. Adrián Bonilla.

Esta tesis se desarrolló en el Laboratorio de Adsorción y Cromatografía del Centro de Química del Instituto de Ciencias de la BUAP.

Comunicaciones derivadas

- φ Adsorbente carbonáceo para la remoción de un agente engomante. Primer Congreso Estatal de Ciencia e Ingeniería en Materiales (Capítulo estudiantil BUAP de la Sociedad Mexicana de Materiales). Puebla, Puebla. Abril 2023.
- φ Carbonaceous adsorbent for removal a sizing agent. 31st International Materials Research Congress (Sociedad Mexicana de Materiales). Cancún, Quintana Roo. Agosto 2023.
- φ Obtención de materiales carbonáceos. Segundo concurso de infografías y podcast de divulgación (Instituto de Ciencias). Puebla, Puebla. Octubre 2023.
- φ Adsorbente carbonáceo para la adsorción de un agente engomante textil. Congreso en Adsorción (Asociación Mexicana de Adsorción). Guanajuato, Guanajuato. Noviembre 2023.

Resumen

El alcohol polivinílico (PVA) es un agente engomante de origen sintético utilizado en los procesos de preparación de tejido plano, específicamente para el engomado de urdimbres de fibra corta de poliéster. Sin embargo, está catalogado como un contaminante orgánico refractario de los efluentes textiles una vez que se retira del producto tejido a través del lavado. Aunado a esto, el tratamiento de efluentes industriales por el método fisicoquímico de coagulación-floculación produce residuos sólidos que necesitan una disposición especial.

El objetivo de esta investigación fue preparar un material adsorbente a partir del residuo sólido producido en una planta de tratamiento de efluentes textiles para la adsorción de PVA. El carbón activado obtenido se caracterizó por espectroscopía de emisión de plasma, espectroscopía infrarroja, titulación potenciométrica y adsorción-desorción de nitrógeno. Las curvas cinéticas e isotermas de adsorción se obtuvieron en sistemas estáticos con un método yodométrico por espectrofotometría UV-vis para la determinación de la concentración de PVA.

Abstract

Polyvinyl alcohol (PVA) is a synthetic sizing agent used in weaving preparation processes, specifically for sizing polyester fibre warps. However, it's classified as a refractory organic pollutant of textiles effluents once is removed from the fabric through washing. Furthermore, industrial effluents' treatment by physicochemical method of coagulation-flocculation produces solid waste that needs special disposal.

The aim of this research was to prepare an adsorbent material from solid waste produced in a textile effluents treatment plant for the adsorption of PVA. Activated carbon obtained was characterized by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, infrared spectroscopy, potentiometric titration and nitrogen adsorption-desorption. Kinetic and isotherm adsorption curves were obtained using an iodometric method by UV-vis spectroscopy for determinate PVA's concentration.

Résumé

L'alcool polyvinylique (PVA) est un agent de collage synthétique utilisé dans les processus de préparation du tissage, notamment pour le collage des chaînes de fibre de polyester. Cependant, il est classé comme polluant organique réfractaire après d'être éliminé du tissu. En plus, le traitement des eaux usées industrielles par coagulation-floculation produit des résidus solides qui nécessitent une destination finale particulière.

Cette recherche a eu pour but de préparer un matériel adsorbant à base de boues produit d'un ouvrage de traitement des eaux textiles, pour l'adsorption du PVA. Le carbone activé obtenu a été caractérisés par spectrométrie à plasma, spectroscopie infrarouge, titrage potentiométrique (pH de point de charge nulle et des groupes fonctionnels) et adsorption/désorption de nitrogène. Les cinétiques et isothermes d'adsorption ont été obtenues dans des système statiques en utilisant une méthode iodométrique par spectroscopie UV-vis pour déterminer la concentration du PVA.

Abreviaturas

ATR	Reflectancia total atenuada
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
FT-IR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
ICP-AES	Espectroscopía por emisión atómica de plasma
IR	Región infrarroja
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
UV-vis	Regiones ultravioleta y visible

Nomenclaturas

$a_s(\text{BET})$	superficie específica determinada con la ecuación de BET
b	pendiente de la recta
C	concentración
C_e	concentración en equilibrio
C_s	concentración de saturación de la monocapa
C_{BET}	energía de interacción superficial
C8	carbón activado obtenido a 800 °C
C10	carbón activado obtenido a 1,000 °C
d_P	diámetro de poro promedio
k_1	constante de velocidad de <i>pseudo</i> -primer orden
k_2	constante de velocidad de <i>pseudo</i> -segundo orden
K_F	constante de Freundlich
L	constante de Avogadro
m	masa
n	cantidad específica adsorbida a la presión relativa p/p_0
n_m	capacidad específica de la monocapa
p	peso
pH	potencial de Hidrógeno
pH_{PZC}	punto de carga cero
pK_a	constante de disociación ácida
p/p_0	presión relativa
Q	cantidad de protones intercambiados por gramo de carbón
q_e	cantidad adsorbida en el equilibrio
q_t	cantidad adsorbida en el tiempo t
q_s	capacidad de saturación teórica
rpm	revoluciones por minuto

R^2	coeficiente de correlación
t	tiempo
T_{amb}	temperatura ambiente
ua	unidades arbitrarias
V	volumen
V_P	volumen de poro
λ	longitud de onda
σ_m	área transversal molecular del nitrógeno

Lista de figuras

Figura	Título	Página
1.1	Obtención de PVA por saponificación de acetato de polivinilo	6
2.1	Aspecto del lodo residual utilizado para la obtención del precursor	10
2.2	Obtención del material precursor y del carbón activado	11
2.3	Disposición de la pastilla en el espectrofotómetro IR.	14
2.4	Formación del complejo yodométrico para determinar la concentración de PVA	19
3.1	Aspecto de los materiales	21
3.2	Distribución del tamaño de partícula de los carbones activados	22
3.3	Espectros de infrarrojo de los materiales	25
3.4	Curvas de titulación potenciométrica de los carbones activados	27
3.5	Distribución de los grupos funcionales presentes en los carbones activados	28
3.6	Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ de los carbones activados	30
3.7	Distribución del tamaño de poro de los carbones activados	31
3.8	Espectros de la región visible del complejo de PVA.	32
3.9	Curvas cinéticas de adsorción del PVA en carbones C8 y 10	33
3.10	Isotermas de adsorción del PVA en carbones C8 y C10	35
3.11	Configuraciones del PVA durante la adsorción	37
3.12	Espectros de la región visible de la prueba de validez	40
E.1	Linealización de los datos para determinar a _s (BET)	48
F.1	Curvas de calibración de PVA para determinar la capacidad de adsorción de los carbones activados	50
F.2	Curvas de calibración de PVA para determinar la capacidad de adsorción de los carbones activados	50

Lista de tablas

Tabla	Título	Página
3.1	Cantidad de vapor de agua adsorbido en los materiales	23
3.2	Contenido porcentual de los elementos presentes en los carbones activados	24
3.3	Grupos funcionales presentes en los carbones activados	29
3.4	Propiedades texturales de los carbones activados	31
3.5	Parámetros cinéticos para los modelos de <i>pseudo</i> -primer y <i>pseudo</i> -segundo orden.	34
3.6	Parámetros para los modelos de Freundlich y BET	38
A.1	Equipos utilizados en el desarrollo de la tesis	43
B.1	Reactivos utilizados para el desarrollo de la tesis	44
C.1	Parámetros del programa para determinar pH_{PZC}	45
C.2	Parámetros del programa para determinación de grupos funcionales	45

ÍNDICE

Dedicatoria	I
Agradecimientos.....	II
Comunicaciones derivadas	III
Resumen	IV
Abreviaturas	VI
Nomenclaturas	VII
Lista de figuras	IX
Lista de tablas	X

Introducción.....	1
Objetivos	3
Hipótesis.....	3
Justificación.....	3
Diagrama general de la Tesis.....	4

CAPITULO I ANTECEDENTES

1.1 Contaminación en la industria textil	5
1.1.1 Alcohol polivinílico (PVA)	6
1.2 Tratamiento de efluentes industriales	7
1.2.1 Coagulación-floculación	7
1.3 Carbón activado.....	8
1.3.1 Carbones activados de residuos industriales.....	8
1.4 Adsorción.....	9

CAPITULO II METODOLOGÍA

2.1 Obtención de brickets de lodo residual.....	10
2.2 Determinación de humedad	11
2.3 Determinación de cenizas	11
2.4 Preparación de carbón activado	11
2.5 Prueba de afinidad del carbón activado.....	13
2.6 Espectroscopía de emisión de plasma (ICP-AES).....	13
2.7 Análisis de espectroscopía infrarroja (FT-IR)	14
2.8 Punto de carga cero (pH _{PZC}).....	15
2.9 Determinación de grupos funcionales.....	16
2.10 Adsorción/desorción de nitrógeno	17

2.11 Método yodométrico para determinar la concentración de PVA	18
2.12 Cinética e isoterma de adsorción	19

CAPITULO III RESULTADOS

3.1 Obtención y caracterización de brickets	21
3.2 Obtención del carbón activado	22
3.3 Afinidad del carbón por vapor de agua.....	23
3.4 Determinación de elementos inorgánicos.....	24
3.5 Análisis de espectroscopía infrarroja	25
3.6 Punto de carga cero de los carbones	26
3.7 Determinación de grupos funcionales.....	27
3.8 Caracterización textural de los carbones activados.....	30
3.9 Determinación de la concentración de PVA por método yodométrico .	32
3.10 Cinética de adsorción de PVA en carbón activado	33
3.11 Isoterma de adsorción de PVA en carbón activado	35
3.12 Validación de resultados.....	39

CAPITULO IV CONCLUSIONES..... 41

ANEXOS

A. Equipos utilizados para el desarrollo de la tesis	43
B. Reactivos utilizados para el desarrollo de la tesis	44
C. Parámetros del programa para titulación potenciométrica.....	45
D. Consideraciones para la determinación de grupos funcionales.....	46
E. Cálculos para la determinación de a_s (BET)	48
F. Curvas de calibración de PVA	50

REFERENCIAS..... 51

GENERALIDADES

INTRODUCCIÓN

El agua es vital para la vida en la tierra. El bienestar de numerosas especies, incluida la humana, depende de cuerpos de agua dulce sanos. Sin embargo, factores como el crecimiento poblacional y económico, demandan recursos hídricos lo que hace que las fuentes de agua dulce sean cada vez más escasas. El agua dulce alrededor del mundo ha disminuido en un 84%, tan solo en los últimos 50 años [1].

Este crecimiento demográfico genera una demanda de servicios cada vez mayor que incentiva la industrialización de estas zonas. Además, el mal manejo de los recursos naturales ocasiona un deterioro del mundo natural que aumenta de forma negativa la huella ambiental de la industria.

El uso de agua dulce por parte de la industria a nivel mundial solo representa el 22% del total de captación de agua dulce destinado para actividades humanas, sin embargo, es una de las fuentes más importantes de contaminación del agua [2]. Aunado a esto, más del 80% del agua residual en el mundo es vertida al medio ambiente sin ningún tipo de tratamiento, lo que genera graves problemas ambientales y de salud pública [3].

La manufactura textil es de las actividades económicas más antiguas de la humanidad y fundamental para la sociedad actual. Sin embargo, la cantidad de agua usada en la producción de materiales textiles ocasiona graves impactos al medio ambiente, lo que la coloca como una de las industrias más contaminantes del mundo. Se estima que el 20% de las aguas residuales generadas a nivel mundial, son producto de los diferentes procesos de producción textil [4].

La contaminación química ocasionada por la industria textil es uno de los aspectos más inquietantes para la comunidad científica. De especial preocupación son las sustancias bioacumulables, ya que prevalecen en el ambiente por un largo tiempo y generan graves problemas de toxicidad. Son necesarios esfuerzos para prevenir su liberación [5]. La principal idea que se tiene sobre contaminación textil hace referencia al uso de colorantes en los procesos de teñido. Sin embargo, existen más

productos que se emplean en las diferentes etapas del proceso de producción. Aproximadamente 3500 sustancias químicas son usadas en la producción textil, de las cuales 750 han sido clasificadas como peligrosas para la salud humana y 440 peligrosas para el ambiente [4].

El proceso de engomado tiene la finalidad de otorgar mayor resistencia a los hilos que conforman la urdimbre del tejido plano. El alcohol polivinílico (PVA) es un agente engomante usado durante los procesos de preparación para tejido plano, específicamente para urdimbres de poliéster de fibra corta y sus mezclas, cuyo consumo global superó el millón de toneladas anuales a partir de 2010, con un aumento de 3.5% cada año [6].

En México, la normatividad en materia ambiental establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales textiles previo a su liberación al ambiente [7]. Aunque existen diversos métodos de tratamiento de aguas residuales, el tratamiento de efluentes textiles por el proceso de coagulación-floculación es de los más empleados en la industria debido a la facilidad que implica emplear este método de tratamiento, los grandes volúmenes de agua que se pueden tratar en relación con la cantidad de reactivo que se emplea y el tiempo relativamente corto que conlleva su implementación en un flujo de producción a escala industrial. Sin embargo, la acumulación y posterior disposición del lodo residual producido (conjunto de flóculos separados del agua) son una fuente de generación de residuos sólidos que necesitan una disposición especial.

JUSTIFICACIÓN

Como se mencionó anteriormente, el tratamiento de aguas residuales textiles por coagulación-floculación genera un desecho sólido conocido como lodo residual. Dado que Puebla es una de las entidades textiles más importantes en México, se plantea utilizar el residuo de una planta de tratamiento de efluentes textiles para obtener carbón activado debido a la cantidad con que se dispone. De esta forma contribuir al desarrollo de ideas y posteriores proyectos para reducir la liberación de sustancias químicas nocivas al ambiente en el marco de la economía circular.

HIPOTESIS

El carbón activado obtenido a partir de lodos residuales de una planta de tratamiento de efluentes textiles es capaz de adsorber el engomante alcohol polivinílico en solución acuosa.

OBJETIVOS

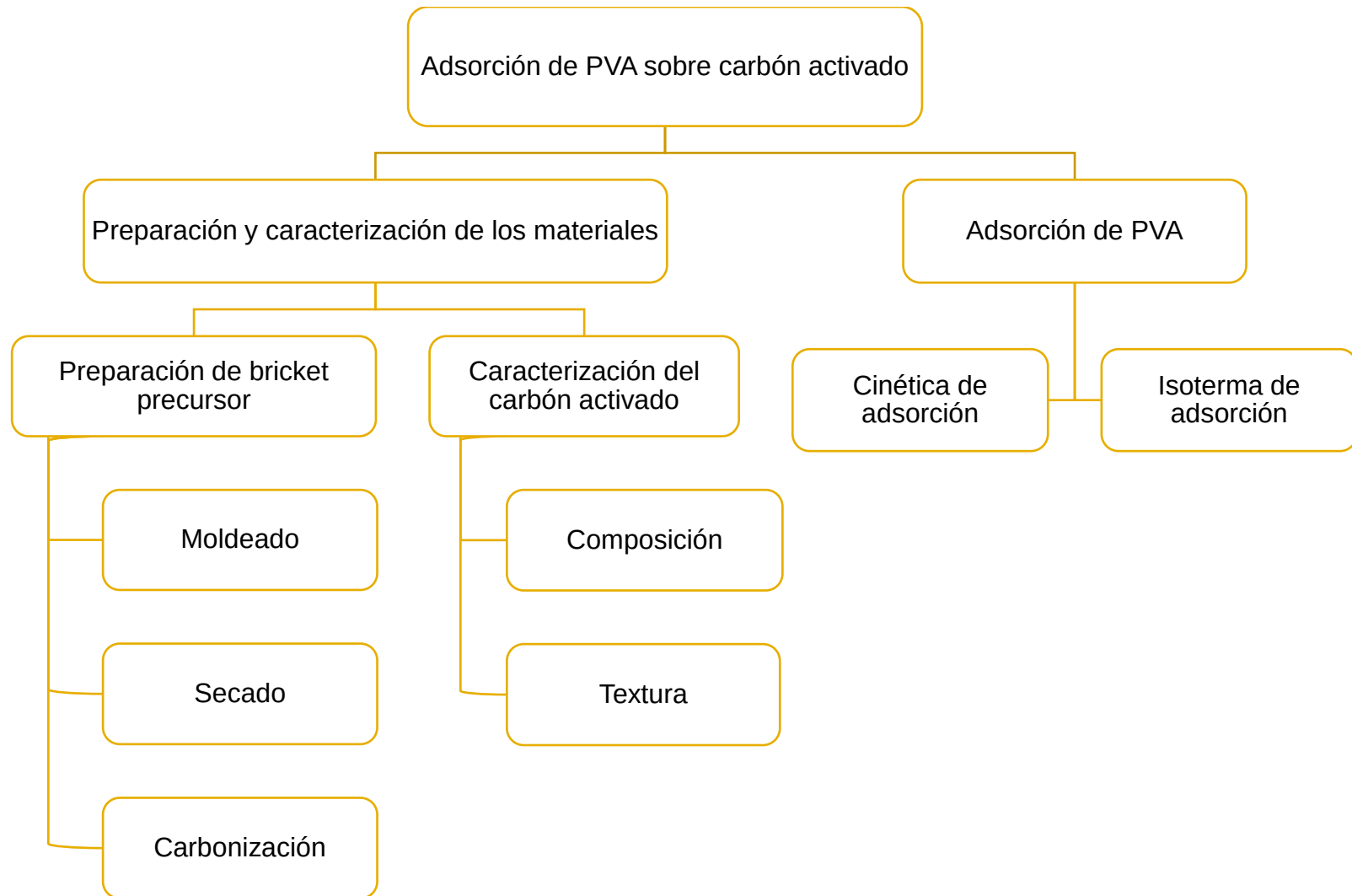
Objetivo general

Estudiar la adsorción de alcohol polivinílico en solución acuosa sobre carbón activado obtenido del lodo residual de una planta de tratamiento de efluentes textiles.

Objetivos específicos

- a. Preparar carbón activado obtenido a partir de lodos residuales del proceso de coagulación-floculación.
- b. Caracterizar elemental, espectroscópica y fisicoquímicamente el carbón activado obtenido.
- c. Evaluar la eficiencia del carbón activado obtenido en la remoción de alcohol polivinílico en solución acuosa.

DIAGRAMA GENERAL DE LA TESIS



CAPITULO I

ATECEDENTES

1.1 Contaminación en la industria textil

Actualmente, la mayor parte del desarrollo económico mundial está basado en modelos de producción lineal en los que cada segmento de una cadena de producción transforma su materia prima en un producto terminado, esto sin visualizar el marco completo y las implicaciones ambientales que estas actividades generan. Este modelo de producción busca satisfacer la necesidad creciente de una sociedad que demanda más artículos en periodos de tiempo cada vez más cortos, lo que se traduce en una extracción desmedida de recursos naturales, contaminación de aire, agua y tierra y deterioro del mundo natural. Si bien es cierto que existen numerosas industrias que impactan negativamente al ambiente, a nivel global, una de las industrias más contaminantes es la industria textil [8].

Dos de los aspectos más inquietantes son el uso de agua y la liberación de sustancias químicas contaminantes. El agua es un recurso de vital importancia para sector textil. Su consumo involucra etapas como la obtención de materia prima, el procesamiento industrial y la usada por el consumidor. Específicamente, el procesamiento industrial consume el 23% del total de estas 3 etapas, sin embargo, representa la parte más importante en cuanto al uso de sustancias químicas [9]. Si bien es cierto que el teñido y acabado son las áreas que consumen la mayor cantidad de agua y sustancias químicas en todo el proceso textil, no son las únicas que conllevan procesos húmedos.

El tejido plano es un proceso de producción de tela obtenida mediante el entrelazamiento de los hilos de urdimbre (longitudinal) y trama (transversal). Específicamente, como parte de los procesos de preparación para el tejido plano, se lleva a cabo un tratamiento a los hilos que conforman la urdimbre, conocido como engomado. Este proceso consiste en la impregnación de un producto químico con el fin de aumentar su resistencia para soportar la tensión y la abrasión a los que se

les someterá en el telar. La selección del producto engomante, así como la concentración de este (% de sólidos) se determinan en función de la composición del hilo de urdimbre a engomar.

1.1.1 Alcohol polivinílico (PVA)

El alcohol polivinílico (PVA) es un agente engomante producido por saponificación de acetato de polivinilo (Figura 1.1). Es usado para el engomado de poliéster en fibra corta y sus mezclas.

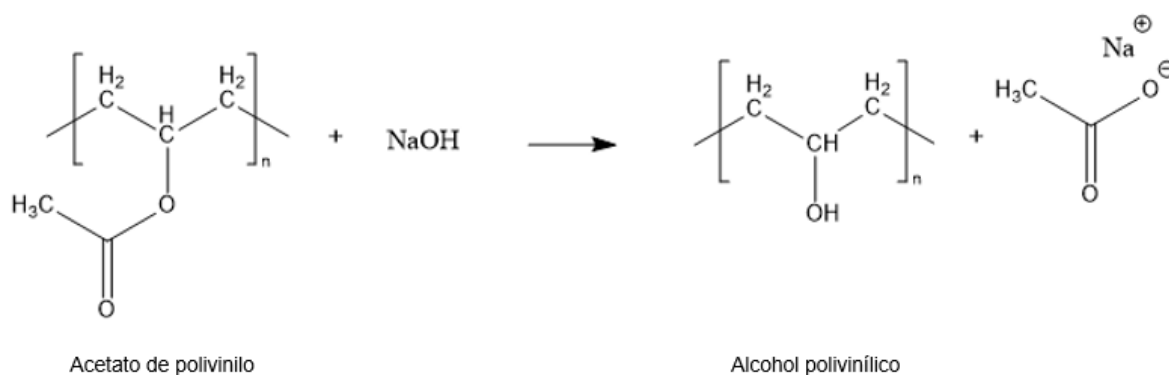


Figura 1.1 Obtención de PVA por saponificación de acetato de polivinilo.

La creciente demanda de artículos textiles ha hecho que todos los insumos de esta industria, incluido el PVA, aumentaran su uso. El consumo global de PVA superó el millón de toneladas anuales a partir del 2010, con un aumento aproximado de 3.5% anual. Como efluente, el PVA está catalogado como un contaminante orgánico refractario con un índice de biodegradabilidad de 0.064 (1.5 g/L) [10]. Debido a su poca biodegradabilidad se dificulta su tratamiento por procesos biológicos.

Los métodos usuales para tratar efluentes que contienen PVA se basan en procesos de oxidación avanzada, ya sea procesos individuales y/o combinados para lograr su degradación [11].

1.2 Tratamiento de efluentes industriales

El tratamiento de agua residual, tanto municipal como industrial, es un aspecto de suma importancia dentro del marco de sostenibilidad. Aspectos como la reducción de la contaminación y reutilización del agua son fundamentales para minimizar el impacto ambiental de las diferentes actividades humanas.

Comúnmente, el tratamiento de efluentes contaminantes consta de tres partes principales conocidas como métodos de tratamiento: primario, secundario y terciario. Estos tratamientos se fundamentan en procesos fisicoquímicos, biológicos y de filtración, desinfección, etc. respectivamente, todo con el fin de cumplir con las regulaciones ambientales aplicables según la procedencia del efluente.

Los tratamientos físicos y químicos tienen la finalidad de concentrar los contaminantes para hacer más fácil su separación, por su parte los tratamientos biológicos se basan en la utilización de organismos vivos para la eliminación de compuestos de interés, mientras que el tratamiento terciario tiene por objeto la eliminación de remanentes sólidos e impurezas, especialmente si se piensa en la reutilización del agua.

1.2.1 Coagulación-floculación

El tratamiento fisicoquímico de coagulación-floculación se divide en dos etapas: la adición del coagulante al agua residual tiene como propósito desestabilizar la materia coloidal, suspendida y disuelta para reducir su carga superficial. Coagulantes como el sulfato de aluminio o el cloruro férrico se hidrolizan rápidamente para formar precipitados que desestabilizan partículas. En la segunda parte, las partículas desestabilizadas se unen en flóculos cuando se adiciona el floculante.

Finalmente, estos flóculos se separan del agua tratada por filtración [12]. Posterior a la separación, el residuo resultante del tratamiento se conoce como lodo residual. De acuerdo con la procedencia del lodo residual, se le pueden dar diferentes aplicaciones: como fertilizante del lodo obtenido de efluentes municipales, ya sea

sin ningún tratamiento, como fertilizante obtenido por pirolisis o también como carbón activado utilizado en remediación ambiental [13] [14].

1.3 Carbón activado

Los carbones activados son materiales amorfos constituidos mayoritariamente por compuestos orgánicos, obtenidos a partir de una materia prima rica en carbono mediante pirolisis. Este proceso consiste en la descomposición térmica de la materia precursora, generalmente bajo una atmosfera controlada lo que genera estructuras porosas las que a su vez dan lugar al área superficial interna [15] [16]. La capacidad estos materiales de adsorber diferentes sustancias como iones, átomos o moléculas contaminantes depende de sus características fisicoquímicas, mismas que se ven influenciadas o determinadas por la materia prima precursora o por las activaciones físicas o químicas que se les den, tanto antes como después del proceso de pirolisis [17].

Los carbones activados comerciales más comunes suelen utilizar como materia prima, madera o cáscara de coco debido a la disponibilidad que se tiene de estos materiales [18]. En este contexto, se busca preparar materiales adsorbentes a partir de residuos disponibles en cantidad suficiente para poder tratar los efluentes, con el beneficio adicional de reducir la contaminación producida por estos residuos.

1.3.1 Carbones activados de residuos industriales

El desarrollo industrial puede traer consigo un deterioro del entorno ambiental ante una gestión deficiente en la relación entre industria y medio ambiente, no solo por la extracción de recursos naturales sino también por la contaminación generada. Recientemente, se han realizado diferentes investigaciones sobre la viabilidad de utilizar los residuos de diversas industrias para obtener carbones activados que puedan usarse para remover contaminantes determinados. Dentro de la industria textil, para remover colorantes de diferentes tipos [19].

Específicamente, en los últimos años se han desarrollado trabajos enfocados en el aprovechamiento del residuo proveniente de plantas de tratamiento de efluentes municipales llamado lodo residual, para producir carbones activados empleados en la adsorción de determinados contaminantes de interés, esto debido a las cantidades que se producen anualmente en estas plantas de tratamiento, con lo que también se reduce la contaminación por estos residuos sólidos [14] [20].

1.4 Adsorción

La adsorción es un fenómeno fisicoquímico en el que un determinado soluto se retiene en la superficie de un material adsorbente [21]. Los principales sistemas de adsorción adsorbente-adsorbato son sólido-líquido: con el adsorbato (solute a adsorber) en estado líquido o disuelto atrapado en un sólido; y sólido-gas: con el soluto en su forma gaseosa o como vapor.

En la adsorción en sistemas sólido-líquido, el adsorbato se difunde desde la solución hacia la interfase del adsorbente y posteriormente hacia los poros del material, en su superficie interna. Este proceso se rige principalmente por las interacciones existentes entre el adsorbato y el adsorbente, mismas que tienen lugar en la interfase. Por consecuencia, estas interacciones dependen de la química superficial del adsorbente como su carga neta, los grupos funcionales, el área específica, etc.

Otra clasificación de sistemas de adsorción se basa en el medio en el que se encuentra el adsorbato. Si el medio es estático, el adsorbente se enfrenta a un volumen definido de solución (sistema batch) en donde la capacidad de adsorción del adsorbente está determinada por la concentración inicial del adsorbato. Si el medio es dinámico, el adsorbente se enfrenta a un flujo definido (sistema en columna) en donde la capacidad de adsorción del adsorbente está determinada tanto por la concentración inicial como por el volumen tratado.

CAPITULO II

METODOLOGÍA

En esta sección, se describe la metodología experimental para la obtención de brickets de lodo residual, del carbón activado. Además de la preparación de las muestras, las condiciones de análisis y la metodología llevada a cabo para cada determinación, así como el posterior tratamiento de los datos recabados.

2.1 Obtención de brickets de lodo residual

El material del que se partió para obtener el carbón activado fue un lodo residual proveniente del tratamiento fisicoquímico de una planta de tratamiento de efluentes textiles (Figura 2.1). El lodo pierde humedad y se endurece lo que dificulta su disposición. Por esta razón, se tomó la decisión de moldearlo en brickets y secarlo, con la finalidad de obtener un material manejable, para obtener carbón activado.



Figura 2.1 Aspecto del lodo residual utilizado para la obtención del precursor.

El lodo se colocó en un molde de silicón con espacios de 1 cm³. Una vez lleno el molde, se dejó secar al sol por 1 h. Los brickets resultantes se desmoldaron y se colocaron en una pieza de cerámica cuadrada para un secado final al sol por 3 h más (Figura 2.2). Una vez obtenido el material precursor, se le determinó el contenido de humedad y de cenizas.

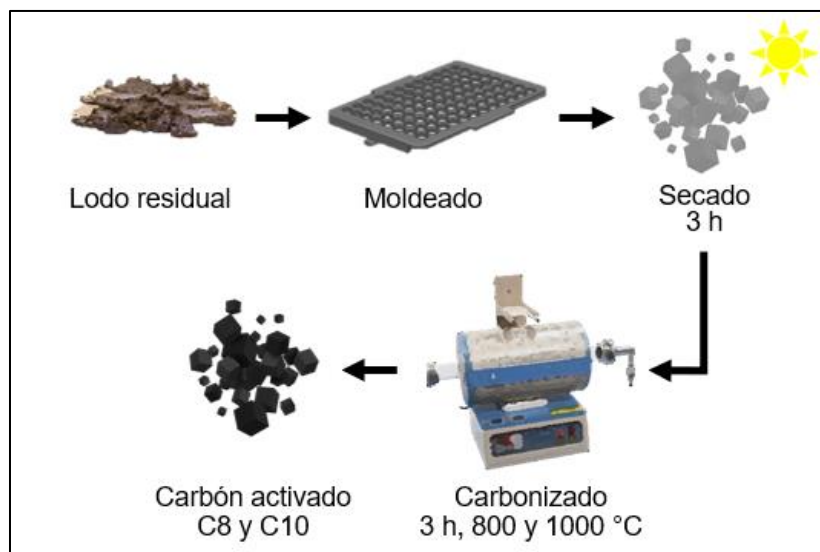


Figura 2.2 Obtención del material precursor y del carbón activado

2.2 Determinación de humedad (material precursor)

La pérdida de humedad se llevó a cabo en una estufa Labline Instruments conectada a una bomba de vacío Rocker 300. Se pesaron 2 g de material precursor y se colocaron en un crisol secado previamente a 75 °C por 1 h. El crisol con la muestra se mantuvo en la estufa a 75 °C durante 2 h, con la bomba de vacío en funcionamiento en intervalos de 10 min para remover la humedad del sistema, para después enfriarse en un desecador.

El porcentaje de humedad se determinó por diferencia de peso entre la muestra antes (p_{ih}) y después del secado (p_{fh}) como se muestra en la ecuación 1. El resultado se expresa en porcentaje en peso.

$$\% \text{Humedad} = 100 - \left(\frac{p_{fh}}{p_{ih}} * 100 \right) \quad (1)$$

2.3 Determinación de cenizas (material precursor)

El proceso de calcinación se realizó en una mufla. Se pesaron 2 g de material precursor y se colocaron en un crisol secado previamente a 75 °C por 1 h; El crisol

con la muestra se mantuvo en la mufla durante 2 h a una temperatura de 550 °C. Finalmente, el crisol con la muestra se dejó enfriar en un desecador.

El contenido de cenizas se determinó por diferencia de peso entre la muestra antes (p_{ic}) y después de la calcinación (p_{fc}) como se muestra en la ecuación 2. El resultado se expresa en porcentaje en peso.

$$\%Cenizas = \left(\frac{p_{fc}}{p_{ic}} * 100 \right) \quad (2)$$

2.4 Preparación del carbón activado

El proceso de carbonización se llevó a cabo en un horno tubular MTI Corporation GSL 1100X. 100 g de brickets se colocaron dentro de un tubo de cuarzo al interior del horno tubular. Se prepararon dos lotes con una temperatura final de carbonización de 800 y 1000 °C nombrados C8 y C10 respectivamente (Figura 2.2).

El programa de carbonización se describe a continuación: la temperatura inicial fue de 25 °C (T_{amb}). Se llevó a cabo una ΔT de 7.5 °C/min hasta alcanzar los 70 °C, mismos que se mantuvieron durante 60 min. La siguiente ΔT fue de 5 °C/min y 6.37 °C/min para los lotes C8 y C10 respectivamente; la temperatura se mantuvo durante 180 min.

La carbonización de los brickets se realizó en una atmosfera de gases de combustión, con trampas de aceite a los extremos del tubo de cuarzo del horno para de esta forma impedir el intercambio gaseoso. El tiempo total de carbonización fue de 6 h 32 min.

El rendimiento del material se obtuvo por diferencia de peso entre la masa del carbón activado obtenido y la masa del material precursor. El resultado se expresa en porcentaje en peso. El carbón activado obtenido se cribó en un tamizador automático Retsch AS 200 para trabajar con el material cuyo tamaño de partícula fuera el más abundante.

2.5 Pruebas de afinidad del carbón activado

Al carbón activado obtenido se le realizó una prueba de afinidad de vapor de agua: En una estufa Labline instruments se colocaron muestra de sílica y de ambos lotes de carbón activado, a una temperatura de 150 °C durante 4 h, para posteriormente dejarlo enfriar. Una vez seco el material, se pesaron 2 g y se colocaron en un frasco herméticamente cerrado junto con 30 mL de una disolución de H₂SO₄ al 10% durante 24 h. El grado de afinidad del material por el agua se determinó en función de la cantidad adsorbida de agua en relación con la afinidad de la sílica por el agua (ecuaciones 3 y 4), ya que la sílica es un adsorbente específico del agua.

$$\text{Cantidad adsorbida} = \frac{p_f - p_i}{p_i} \quad (3)$$

$$\% \text{ de afinidad al vapor de agua} = \frac{\text{Cantidad adsorbida}_{\text{carbón}}}{\text{Cantidad adsorbida}_{\text{sílica}}} * 100 \quad (4)$$

2.6 Espectroscopía de emisión de plasma (ICP-AES)

La espectroscopía de emisión atómica de plasma es una técnica analítica usada para cuantificar los compuestos inorgánicos presentes mediante la ionización de la muestra con plasma lo que ocasiona que se emita radiación electromagnética a una longitud de onda determinada para cada elemento de interés [22] [23].

La muestra de carbón activado se molió en un mortero de ágata y se tamizó en un tamizador automático Retsch AS 200 entre mallas 100 y 200 para obtener un tamaño de partícula entre 0.15 y 0.075 mm.

Posteriormente, la muestra se digirió por tratamiento térmico con HNO₃ concentrado. La cuantificación de las muestras se realizó en un espectrofotómetro de emisión de plasma Thermo Scientific iCAP 7400 Duo, con ayuda de curvas de calibración para los siguientes 26 elementos: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Si, Ti, Tl, V y Zn.

2.7 Análisis de espectroscopía infrarroja (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja es una técnica de caracterización empleada en la identificación de compuestos orgánicos e inorgánicos, principalmente provee información sobre la funcionalidad de la superficie. Al hacer incidir radiación infrarroja sobre una molécula se obtienen bandas de absorción vibracional características para la identificación de estructuras químicas [24].

Se prepararon pastillas con 100 mg de KBr y 1 mg de muestra del material precursor y de los lotes C8 y C10 de carbones activados, molida y tamizada entre mallas 100 y 200 con tamaño de partícula entre 0.15 y 0.075 mm. La mezcla se realizó en un mortero de ágata con 100 μ L de Hexano para facilitar la homogenización.

La formación de las pastillas se realizó en una prensa Chemplex Manual 12 Ton SpectroPress con una compresión de 8 toneladas durante 3 min. Para finalizar, las pastillas se secaron en la estufa a 100 °C por 2 h para evaporar el solvente restante.

El análisis de FT-IR se llevó a cabo en un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet 6700 con un aditamento de reflectancia total atenuada (ATR) en un intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . El láser pasó 3 veces en distintos puntos de la pastilla (Figura 2.3).



Figura 2.3 Disposición de la pastilla en el espectrofotómetro IR.

2.8 Punto de carga cero (pH_{PZC})

Este método se basa en la titulación potenciométrica de NaOH (una base) con HNO₃ (un ácido). Primeramente, KNO₃ y NaOH en solución acuosa se disocian, el ion OH⁻ el que otorga el carácter básico a la solución (a). Conforme avanza la titulación, se dosifica HNO₃ que igual manera se disocia, los iones H⁺ neutralizan los grupos OH⁻ y generan agua (b). Finalmente, se genera un exceso de iones H₃O⁺ lo que otorga el carácter ácido a la solución al final de la titulación (c).



Las muestras de carbón activado se molieron en un mortero de ágata y se tamizaron en un tamizador automático Retsch AS 200 entre mallas 60 y 100 para obtener un tamaño de partícula entre 0.25 y 0.15 mm. 100 mg de muestra se lavaron con 200 mL de agua desionizada durante 24 h, se filtró al vacío y se secó a temperatura ambiente.

La determinación del punto de carga cero se realizó mediante el método de titulación potenciométrica: Se prepararon soluciones de KNO₃ (0.022 M) y NaOH (1 M); además de una solución titulante de HNO₃ (0.5 M). La valoración de las muestras se realizó en un titulador potenciométrico Metrohm 809 Titrande acoplado a un módulo Metrohm 801 Stirrer. La calibración del equipo se realizó con soluciones buffer de pH 2, 4, 7, 10 y 13.

En una celda de vidrio se adicionaron 45 mL de KNO₃ (0.022 M) y 300 µL de NaOH (1 M), se colocó una tapa de teflón con tres orificios para el suministro N₂ (3 mL/min), el electrodo y la probeta del titulante. Se tituló con la solución de HNO₃ (0.5 M) hasta alcanzar un pH de 2.

En otra celda de vidrio se adicionaron 45 mL de KNO₃ (0.022 M) y 300 µL de NaOH (1 M) y la muestra de 100 mg de carbón previamente lavado y tamizado, se mantuvo

en agitación magnética durante 4 h con burbujeo de N_2 durante la última hora. A la celda de vidrio se le colocó una tapa de teflón con tres orificios para el suministrar N_2 (3 mL/min), el electrodo y la bureta del titulante con HNO_3 .y se tituló hasta alcanzar un pH de 2.

2.9 Determinación de grupos funcionales

Una característica especial que poseen los carbones activados es la variedad de grupos funcionales presentes en la superficie, producto de las diferentes reacciones que ocurren durante la carbonización. La presencia de los diferentes grupos funcionales es determinante para entender los mecanismos que tienen lugar durante la adsorción, la afinidad hacia ciertas sustancias específicas, entre otros aspectos. Este método se basa en la titulación potenciométrica de HCl con NaOH.

La muestra de carbón se molió en un mortero de ágata y se tamizó en un tamizador automático Retsch AS 200 entre mallas 60 y 100 para obtener un tamaño de partícula entre 0.25 0.15 mm. 200 mg de muestra se lavaron con 200 mL de agua desionizada durante 24 h, el carbón se filtró al vacío y se secó a 85 °C durante 18 h.

La determinación de los grupos funcionales se realizó mediante el método de titulación potenciométrica: Se prepararon soluciones de NaCl (0.1 M) y HCl (0.1 M); además de una solución titulante de NaOH (0.02 M), con una pastilla de $Ca(OH)_2$ (2 g/L) para prevenir la formación de carbonatos. La valoración de las muestras se realizó en un titulador potenciométrico Metrohm 809 Titrande acoplado a un módulo Metrohm 801 Stirrer La calibración del equipo se realizó con soluciones buffer de pH 2, 4, 7, 10 y 13.

En una celda de vidrio se adicionaron 50 mL de NaCl (0.1 M) y 1 mL de HCl (0.1 M), se colocó una tapa de teflón con tres orificios para el suministro N_2 (3 mL/min), el electrodo y la probeta del titulante. Se tituló con la solución de NaOH (0.02 M) hasta alcanzar un pH de 11.

En otra celda de vidrio se adicionaron 50 mL de NaCl (0.1 M) y 1 mL de HCl (0.1 M) y la muestra de 100 mg de carbón previamente lavado y tamizado, se mantuvo en agitación magnética durante 2 h con flujo de N₂. La celda de vidrio se le colocó una tapa de teflón con tres orificios para el suministrar N₂ (3 mL/min), el electrodo y la bureta del titulante con NaOH (0.02 M) y se tituló hasta alcanzar un pH de 11.

Las curvas de titulación (volumen adicionado vs pH) se transformaron en isotermas de adsorción de protones (ecuación 5).

$$Q = \frac{-V * C_{\text{NaOH}}}{m_{\text{carbón}}} \quad (5)$$

Donde Q es la cantidad de protones intercambiados por cada gramo de carbón activado, V es el volumen de NaOH consumido por el carbón en cada punto de equilibrio, C_{NaOH} es la concentración del titulante y m es la masa de la muestra de carbón utilizado.

Finalmente, con los datos de pH y Q se obtuvo la distribución de grupos funcionales con el procedimiento descrito en el Anexo D (D.2) en términos de su constante de disociación ácida [25] [26].

2.10 Adsorción/desorción de nitrógeno

La fisisorción de gases se ha convertido en una herramienta importante para la caracterización de sólidos porosos: al evaluar los datos obtenidos de la adsorción y desorción de gases se puede determinar el área superficial entre otros aspectos relacionados con la textura de los materiales. Para el caso de los carbones activados, el área superficial, así como la distribución en el tamaño de poro están asociados a la carbonización. El desarrollo de la porosidad se produce cuando la materia orgánica se volatiliza y está relacionada con la temperatura de carbonización. A mayor temperatura de carbonización, mayor porosidad y, por consiguiente, mayor área superficial específica.

El análisis textural de los carbones activados se realizó en un instrumento TriStar II Plus. Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se obtuvieron a 77 K. Las muestras se desgasificaron previamente a 300 °C durante 24 h.

Con los datos obtenidos de la isoterma de fisisorción se calcula la capacidad de la monocapa n_m a partir de la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) en su forma lineal (ecuación 6) en el intervalo de validez de presión relativa de 0.05 a 0.3.

$$\frac{p/p^0}{n(1 - p/p^0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} (p/p^0) \quad (6)$$

Con n_m calculada, el área transversal molecular del nitrógeno ($\sigma_m=0.162 \text{ nm}^2$) y la constante de Avogadro ($L=6.022 \times 10^{23}$ moléculas/mol) se calculó el área superficial específica de los carbones activados con la ecuación 7.

$$a_s(\text{BET}) = n_m \cdot L \cdot \sigma_m / g \quad (7)$$

Finalmente, la distribución de tamaño de poro de los carbones activados se determinó por el método Barret-Joyner-Halenda (BJH) [27].

2.11 Método yodométrico para determinar la concentración de PVA

La determinación de la concentración de PVA en solución acuosa se realizó por el método descrito por J. Finley [28] [Haga clic o pulse aquí para escribir texto..](#) Este método se basa en la formación de un complejo colorimétrico con PVA, H_3BO_3 (0.65 M) y $\text{I}_2\text{-KI}$ (0.005 M – 0.15 M), cuya estructura se asimila a la obtenida del complejo amilosa-yodo, lo que ayuda a entender su mecanismo de formación (Figura 2.4): La medición de la absorbancia se realizó en un espectrofotómetro Hach DR 5000.

A partir de la solución de PVA (Figura 2.4, panel a), la adición de H_3BO_3 conlleva a la formación concertada de grupos borato cíclico en la cadena de PVA con el objetivo de lograr la cristalización helicoidal de la misma (Figura 2.4, panel b). Esta

boración de la cadena de PVA reduce su grado de libertad de movimiento para permitir la formación de la primera vuelta de la hélice. Finalmente, la adición de la solución I_2 -KI tiene la finalidad de proveer iones I_3^- , abundantes en soluciones acuosas de yodo-yoduro. Estos iones son lineales y estables, lo que proporciona la matriz sobre la que se enrollan las primeras vueltas de la hélice de PVA (Figura 2.4, panel c) [29].

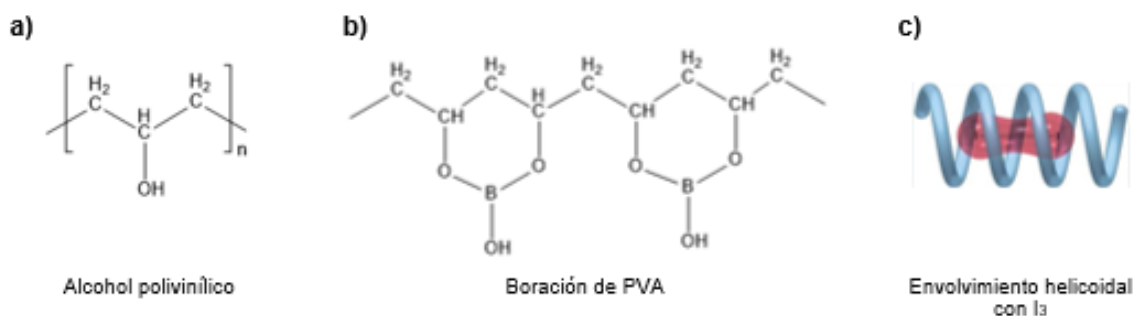


Figura 2.4 Formación del complejo yodométrico para determinar la concentración de PVA

2.12 Cinética e isoterma de adsorción de PVA

Los sistemas de adsorción se colocaron en un agitador horizontal IKA HS 260 para favorecer la difusión.

Las curvas cinéticas de adsorción se obtuvieron al poner en contacto 0.075 g de adsorbente (peso promedio de 1 bricket) con 7.5 mL de la solución de alcohol polivinílico (20 mg/mL) ($m/V = 10$ g/L), en siete diferentes sistemas. La cantidad adsorbida se determinó al transcurrir 15, 30, 60, 120, 240, 360 y 480 min de contacto para determinar el comportamiento cinético. Cada alícuota se centrifugó a 10,000 rpm por 10 min.

Se tomaron 40 μ L y se diluyeron a un volumen de 4 mL, se añadieron 2 mL de solución de H_3BO_3 (0.65 M) y 0.8 mL de la solución de I_2 -KI (0.005 M – 0.15 M). Finalmente, el complejo se mantuvo en agitación magnética por 5 min y se aforó a

10 mL. Mediante una curva de calibración se obtuvieron las concentraciones de cada sistema.

Con los datos de concentración inicial y final se calculó la cantidad adsorbida q con la ecuación 8. Posteriormente se construyeron las curvas cinéticas de adsorción (cantidad adsorbida al tiempo t vs tiempo) y se ajustaron a los modelos cinéticos de adsorción.

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m_{\text{carbón}}} \quad (8)$$

La isoterma de adsorción se obtuvo al poner en contacto 0.075 g de adsorbente (peso promedio de 1 bricket) con 7.5 mL de la solución de alcohol polivinílico ($m/V = 10$ g/L) en nueve diferentes sistemas, con concentraciones de 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 y 35 mg/mL respectivamente que se detuvieron al transcurrir 120 min. Una vez alcanzado el tiempo, se tomó una alícuota que se centrifugó a 10,000 rpm por 10 min para medir la concentración final como se describió al principio de esta sección.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUCIÓN

En esta sección, se muestran las características principales de los brickets de material precursor y del carbón activado, así como los resultados de las caracterizaciones del carbón activado per se.

3.1 Obtención y caracterización de brickets de lodo residual

El lodo se moldeó en forma de brickets, se dejó secar y se carbonizó. Durante este proceso de secado al sol, los brickets se compactaron a una octava parte de su tamaño original, por la pérdida de humedad que contenían los lodos utilizados (Figura 3.1). En el proceso de secado, los brickets presentaron fracturas que tienen repercusiones negativas en la resistencia a la fractura del carbón.



Figura 3.1 Aspecto de los materiales, de izquierda a derecha: lodo desmoldado, bricket seco y carbón activado

El rendimiento de los brickets fue de 21.5% (± 0.6), porque el contenido de humedad del lodo residual con el que se trabajó fue de 79%.

El porcentaje de humedad de los brickets que secados al sol fue de 5.57% (± 0.04).

El contenido de cenizas en el material después de la calcinación fue de 32.65% (± 0.1). Este contenido de material inorgánico se debe a las sustancias empleadas

durante los procesos húmedos de la planta textil, como pigmentos, ligantes, engomantes y floculantes entre otros.

De lo anterior se deduce que el carbón activado que se obtuvo de los lodos es un material mixto con una tercera parte de material inorgánico en su composición

3.2 Obtención del carbón activado

Se obtuvieron dos carbones activados: C8 y C10 a una temperatura de 800 y 1,000 °C respectivamente, con un rendimiento en peso de 39% para el carbón C8 y de 37% para el carbón C10.

Los carbones fueron tamizados y la distribución de tamaño de partícula se muestra en la Figura 3.2.

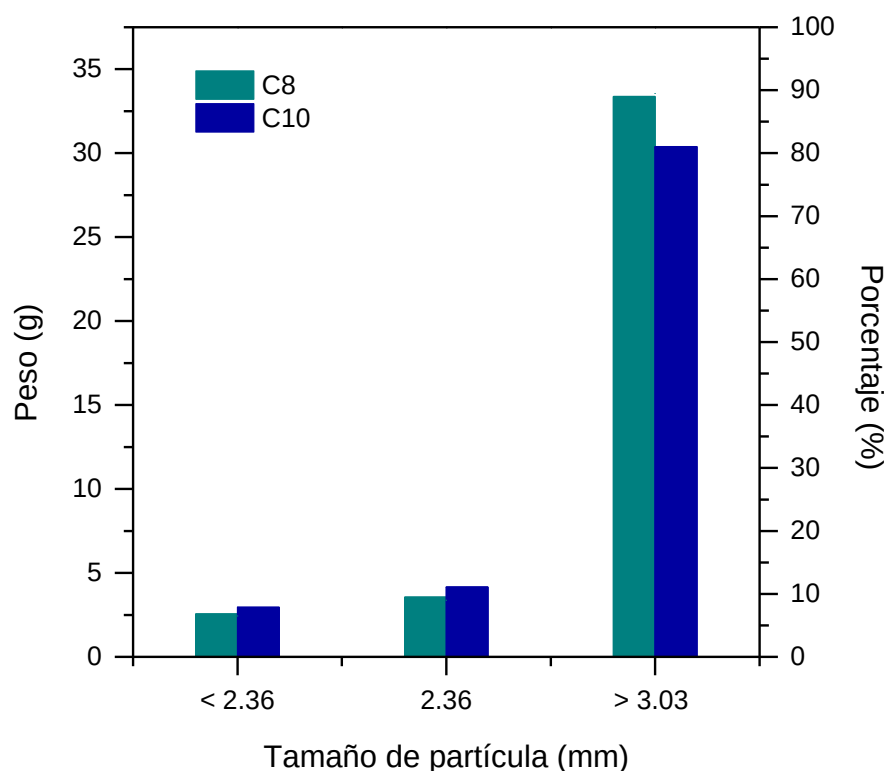


Figura 3.2 Distribución del tamaño de partícula de los carbones activados.

La fracción más abundante de carbón activado fue la del tamaño de partícula de 3.03 mm, con un peso unitario de los brickets de entre 0.07 y 0.09 g. Con esta

fracción se trabajó tanto en las caracterizaciones como en los experimentos de adsorción.

3.3 Afinidad del carbón activado por el agua

El sistema de adsorción se lleva a cabo con el contaminante de interés en una solución acuosa. Por esta razón, es importante determinar el grado de afinidad al agua o hidrofiliidad con el que cuenta el carbón activado. Este factor, influye en la difusión del contaminante hacia el carbón activado desde el disolvente, ya que un carácter hidrófobo en el material adsorbente dificulta la adsorción del contaminante de interés.

Para fines de este trabajo, el grado de hidrofiliidad del carbón activado se evaluó en relación con la sílica (SiO_2) debido a su capacidad de adsorción para el agua a través de puentes de hidrógeno [30]. El vapor de agua se obtuvo con una disolución de H_2SO_4 al 10% en agua en un sistema cerrado, donde se generó una presión de vapor de agua de 18 mm Hg [31].

El experimento consistió en poner la misma cantidad de sílica y de carbón en el sistema durante 24 h y determinar la afinidad al vapor de agua como cantidad adsorbida mg/g, ya que la sílica tendría un 100% de afinidad al vapor de agua. La cantidad adsorbida se determinó gravimétricamente por el peso ganado por los materiales después del contacto con el vapor de agua. Los resultados de esta determinación se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Cantidad de vapor de agua adsorbido en los materiales.

Material	Peso inicial [g]	Peso final [g]	Cantidad adsorbida [mg/g]	% de afinidad al vapor de agua
Sílica	2	2.47 (± 0.03)	235	100
C8	2	2.17 (± 0.01)	85	36
C10	2	2.23 (± 0.01)	115	49

Es posible observar que la cantidad de vapor de agua adsorbida en el carbón C10 es cercana a la mitad de capacidad de la sílica; este es el carbón que posee mayor afinidad al vapor de agua de ambos carbones activados. Específicamente, se observa que el material no tiene naturaleza hidrófoba. Este aspecto ayudará a la difusión del contaminante tanto de la disolución hacia el adsorbente como en el interior de sus poros.

3.4 Determinación de elementos inorgánicos en el carbón

Debido al contenido de material inorgánico presente en la muestra de material precursor (32.65%), se realizó un análisis para determinar qué elementos están presentes y cuál es su concentración.

En la Tabla 3.2 se muestran los elementos identificados en los carbones activados además de su concentración como porcentaje en masa mediante espectroscopía de emisión de plasma (ICP-AES).

Tabla 3.2 Contenido porcentual de los elementos presentes en los carbones activados.

Elemento	C8 [%]	C10 [%]
Al	25.13	24.84
Ca	16.97	17.34
Fe	0.33	0.33
K	0.53	0.56
Mg	0.25	0.26
Na	0.62	0.43
Otros	0.36	0.13
Total	44.19	43.89

Los elementos más abundantes en los carbones fueron aluminio y calcio, juntos representaron más del 40 % de material inorgánico de la composición del material.

El contenido de aluminio se debe al sulfato de aluminio que se usa como coagulante durante el tratamiento del agua residual de donde provino el lodo usado para obtener el carbón activado. Por otra parte, la fuente de calcio son las sales de calcio presentes en el agua utilizada en los procesos textiles de la misma planta.

3.5 Análisis de Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)

Las diferentes técnicas espectroscópicas se emplean para detectar la absorción o emisión de radiación electromagnética por parte de un compuesto de interés.

En la Figura 3.3 se muestran los espectros de infrarrojo del material precursor y de los carbones activados C8 y C10.

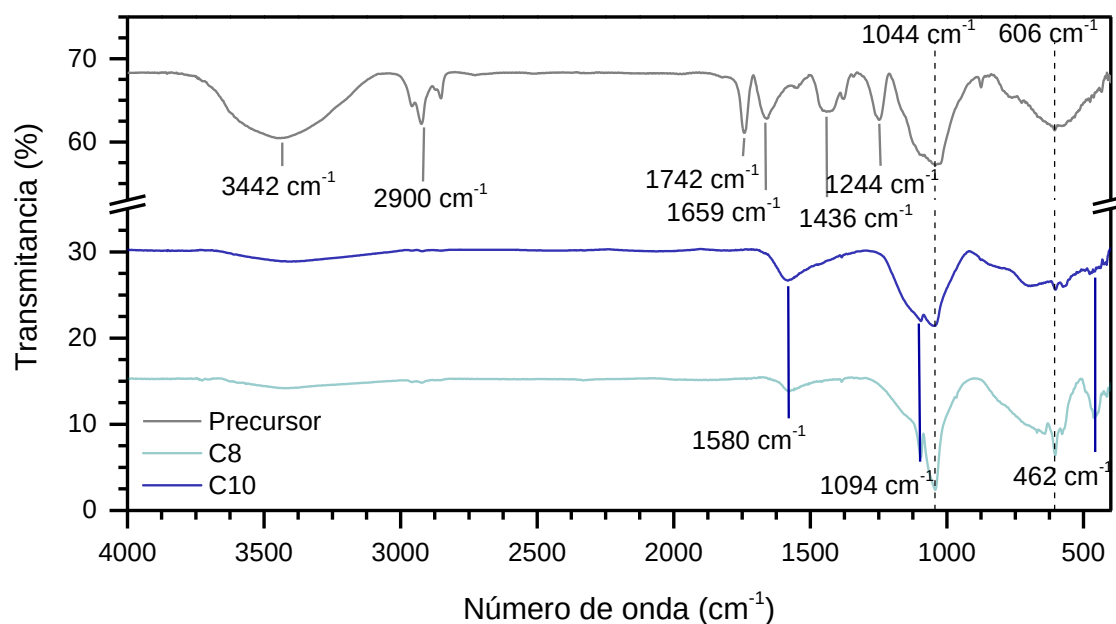


Figura 3.3 Espectros de infrarrojo de los materiales.

Los tres materiales tienen dos bandas intensas: una en 1044 cm⁻¹ correspondiente al enlace C-O presente en alcoholes y otra en 606 cm⁻¹ asignada al enlace C-S.

Para el material precursor, la banda ubicada entre 3600 y 3200 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión del enlace O-H que se debe al contenido de humedad del material. Las tres señales en torno a 2900 cm^{-1} corresponden a los estiramientos simétricos y asimétricos del enlace C-H de grupos etilo y metilo. En 1742 cm^{-1} , la señal corresponde a la vibración de tensión del enlace C=O de cetonas. La banda ubicada en 1659 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión C=C presente en alquenos o C=O presente en aldehídos o derivados carbonílicos. La señal correspondiente a la vibración de tensión del enlace C=C presente en grupos aromáticos se ubica en 1436 cm^{-1} . La banda ubicada en 1244 cm^{-1} corresponde al enlace C-O presente en ácidos carboxílicos.

Para el caso de los carbones activados, la señal ubicada en 1580 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión del enlace C=C conjugados de grupos aromáticos. En 1094 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión asimétrica del enlace C-O presente en alcoholes, fenoles o ácidos carboxílicos. Por último, la señal ubicada en 462 cm^{-1} se asigna a la vibración de tensión del enlace S-S [24] [32].

3.6 Punto de carga cero (pH_{PZC}) de los carbones activados

La determinación del punto de carga cero de un material es importante para saber si habrá interacción electrostática entre adsorbato y adsorbente. El pH_{PZC} se define como el valor de pH en el que la carga total neta de las especies sobre la superficie del material es neutra. En una solución cuyo valor de pH sea mayor que el pH_{PZC} , la superficie del material se cargará negativamente, en caso de que el pH de la solución sea inferior al valor del pH_{PZC} , la superficie del material se cargará positivamente.

La Figura 3.4 muestran las curvas de titulación potenciométrica de los carbones activados en donde el valor de pH varía en función de la adición de la solución titulante.

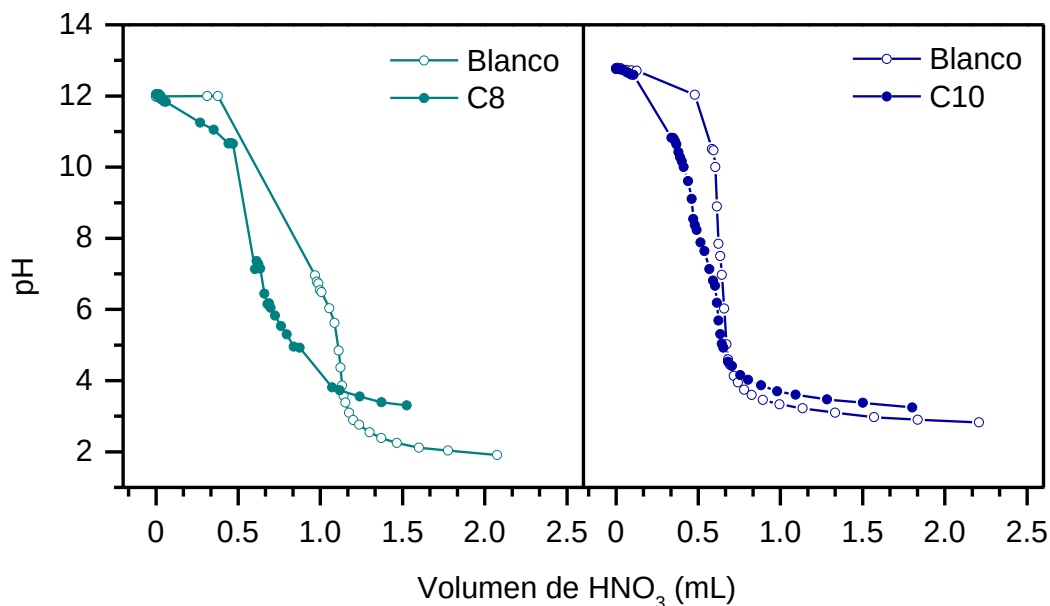


Figura 3.4 Curvas de titulación potenciométrica de los carbones activados.

El valor del pH_{PZC} se fija en donde las curvas de titulación del blanco y de la muestra interceptan. Ambos materiales presentan naturaleza ácida con un pH_{PZC} similar: de 3.6 para el carbón C8 y 3.9 para el carbón C10.

3.7 Determinación de grupos funcionales superficiales

El carbón activado posee sitios ácidos (grupos funcionales ácidos) caracterizados por un valor específico de pK . En la titulación del material en el intervalo de $\text{pH} = 2$ hasta $\text{pH} = 12$, se alcanza la proporción igualitaria de especies protonadas y desprotonadas a un intervalo de pH específico para cada grupo funcional, lo que permite saber de qué grupos funcionales se trata.

En la figura 3.5 se muestra la distribución de los diferentes grupos funcionales de los carbones activados en función de sus valores de constante de disociación ácida.

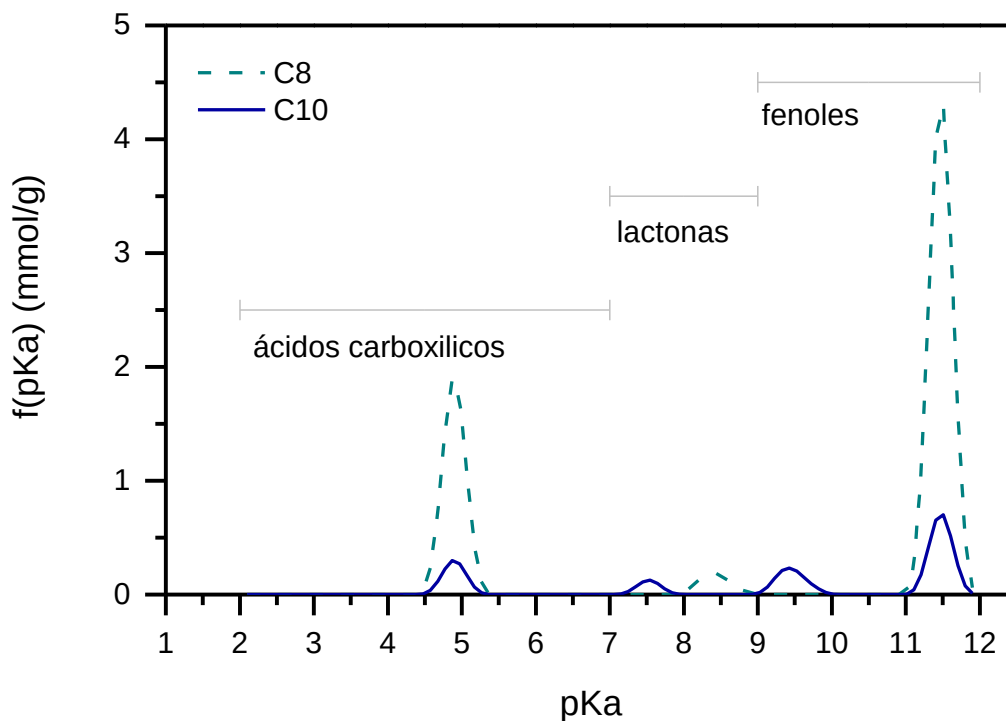


Figura 3.5 Distribución de los grupos funcionales presentes en los carbonos activados.

Ambos carbonos activados tienen grupos funcionales con pK_a de 4.87 y 11.5, correspondientes a ácidos carboxílicos y fenoles respectivamente, mismos que se encuentran en mayor proporción en el carbón C8. En la región de pK_a de 7 a 10 correspondiente a lactonas, presentes en ambos carbonos [33].

El área bajo la curva es proporcional a la concentración de grupos funcionales en el material en mmol por gramo de carbón, como se muestra en la Tabla 3.3 así como su proporción.

Tabla 3.3 Grupos funcionales presentes en los carbones activados.

Grupo funcional	Intervalo de pK _a	C8		C10	
		Concentración [mmol/g]	%	Concentración [mmol/g]	%
Ácidos carboxílicos	3 - 7	0.76	29.2	0.12	20.9
Lactonas	7 - 9	0.1	3.9	0.05	8.8
				0.12	20.8
Fenoles	9 - 11	1.73	66.9	0.28	49.5
Total		2.59	100	0.57	100

3.8 Caracterización textural de los carbones activados

La Figura 3.6 muestra las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de los carbones activados en donde la cantidad adsorbida cambia en función de la presión relativa (p/p^0).

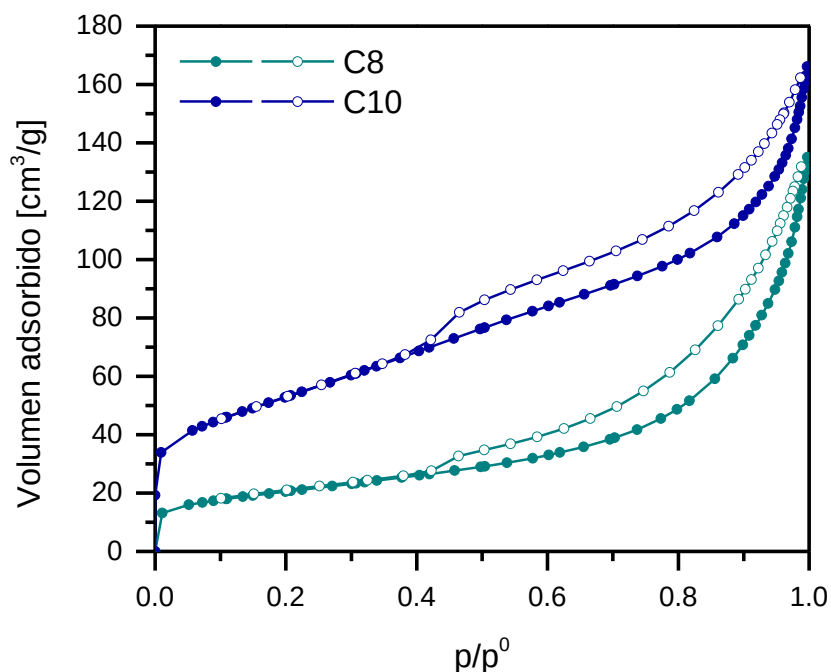


Figura 3.6 Isotermas de adsorción/desorción de N_2 de los carbones activados obtenidos de lodo residual de una planta de tratamiento textil.

Las isotermas en ambos casos son del tipo II según la clasificación de la IUPAC, característica de materiales no porosos o macroporosos. La forma de la isoterma es el resultado de una adsorción multicapa no restringida, la inflexión poco marcada es indicativa de una superposición de la cobertura de la monocapa y el inicio de la adsorción en multicapa.

De igual forma, el lazo de histéresis en ambos carbones es de tipo H3, producto de macroporos que no se encuentran completamente llenos debido a la condensación capilar, con forma de pequeñas hendiduras [34].

Ambos carbones presentan un área superficial específica relativamente baja: para el carbón C8 fue de 77 m²/g mientras que para el carbón C10 fue de 188.41 m²/g. Los cálculos para determinar el área superficial se muestran en el Anexo E.

En la Figura 3.7 se muestra la distribución de poros de ambos carbones activados.

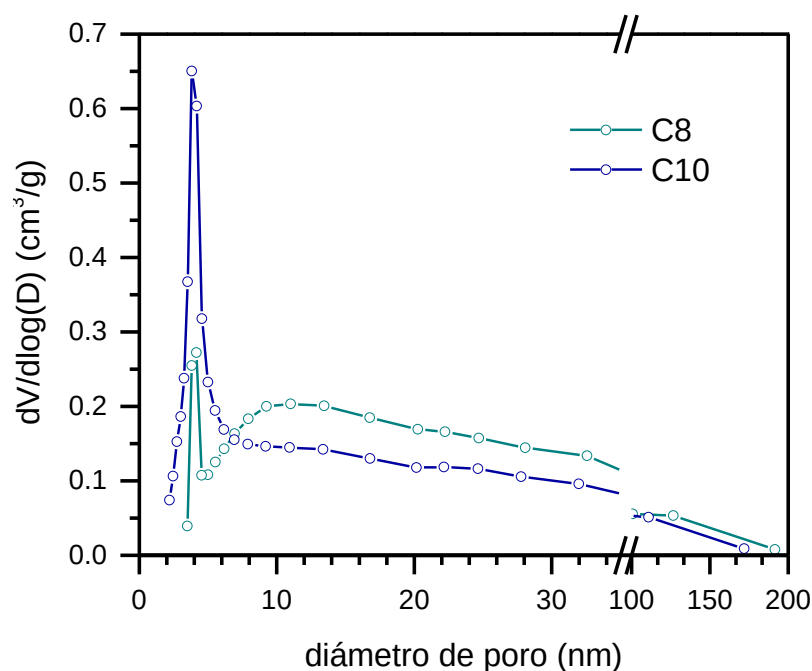


Figura 3.7 Distribución del tamaño de poro de los carbones activados.

La distribución de tamaño de poro determinada por el método BJH muestra una amplia gama de tamaños de poro. Estos van desde los 2 a los 200 nm. En ambos carbones el tamaño de poro modal fue de 4 nm (Tabla 3.4).

Tabla 3.4 Propiedades texturales de los carbones activados.

Muestra	n_m [cm ³ STP]	$a_s(BET)$ [m ² /g]	V_P [cm ³ /g]	d_P [nm]
C8	17.7	77	0.188	10.36
C10	43.2	188	0.23	4.88

3.9 Determinación de la concentración de PVA por método yodométrico

La figura 3.8 muestran los espectros de absorbancia obtenidos por el complejo en el rango de concentraciones de PVA de 0 a 20 mg/mL. La región de interés se produce entre 500 y 800 nm, con un máximo de absorbancia en 654 nm.

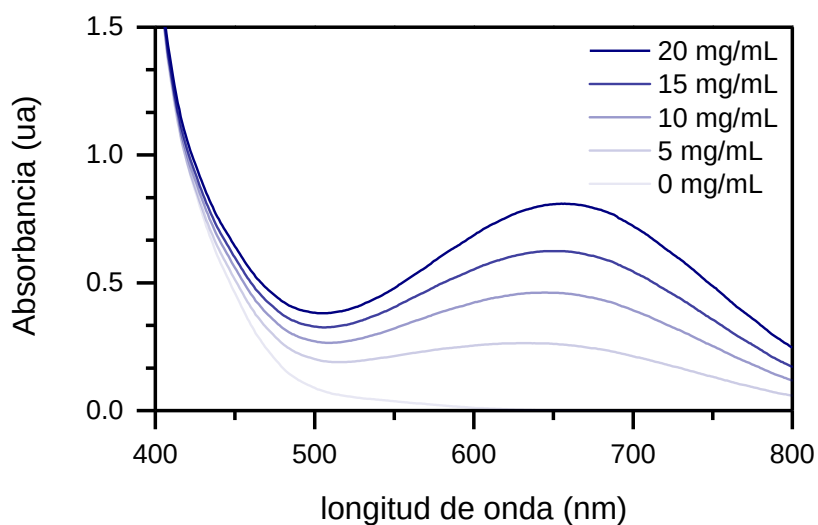


Figura 3.8 Espectros de la región visible del complejo de PVA.

En todos los experimentos en los que se requirió determinar la concentración de PVA se hizo una curva de calibración con los valores de absorbancia a $\lambda_{\text{máx.}} = 654$ nm. Las curvas de calibración (Anexo F) se obtuvieron con coeficiente de correlación lineal mayor a 0.99, lo que confirma la validez del método al producir resultados consistentes con las concentraciones de PVA.

3.10 Cinética de adsorción de PVA sobre carbón activado

La cinética de adsorción permite determinar el tiempo requerido para que el sistema adsorbato-adsorbente alcance el equilibrio y de esta forma predecir el tiempo que se necesita para adsorber el contaminante estudiado, con ayuda de los modelos que describen las leyes de velocidad para sistemas de adsorción sólido-líquido. Es igualmente importante para determinar las mejores condiciones de operación para procesos a gran escala [35].

En la Figura 3.9 se muestran las curvas cinéticas de adsorción de PVA sobre los carbones activados C8 y C10, con la concentración inicial de 20 mg/mL.

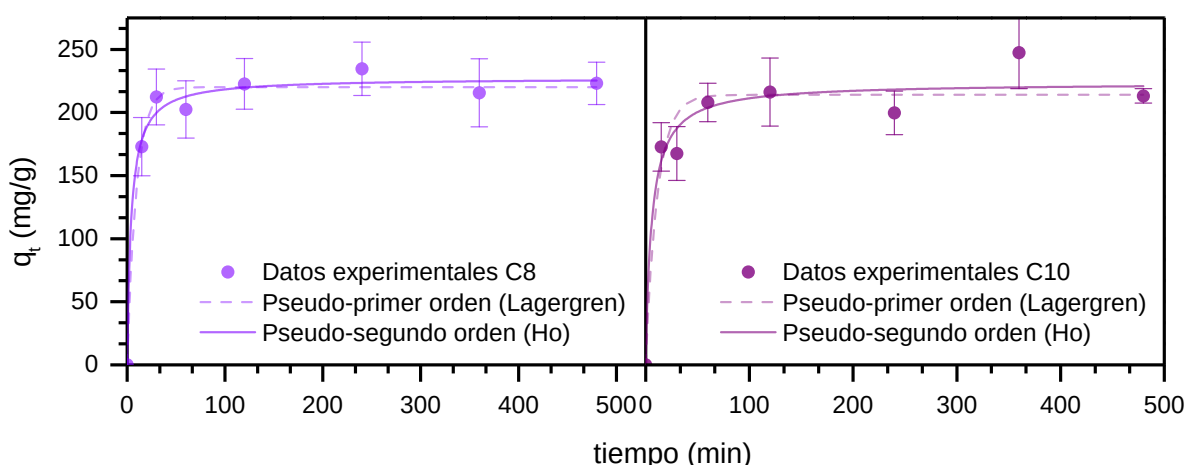


Figura 3.9 Curvas cinéticas de adsorción del PVA en carbones C8 y 10.

El equilibrio del sistema en ambos carbones activados se alcanza a los 120 minutos de haber entrado en contacto el carbón activado con la solución de PVA, momento a partir del que la cantidad adsorbida no cambia con el tiempo.

El tratamiento de los datos experimentales obtenidos en la cinética de adsorción permite determinar la constante de velocidad de cada modelo (k_1 y k_2) y cantidad adsorbida en el equilibrio (q_e) a partir de la cantidad adsorbida en el tiempo t (q_t) y el tiempo (t). En la Tabla 3.5 se muestran los parámetros cinéticos determinados por el ajuste no lineal a las ecuaciones de pseudo-primer orden (modelo de

Lagergren, ecuación 9) y pseudo-segundo orden (modelo de Ho, ecuación 10) a partir de los datos experimentales.

$$q_t = q_e(1 - e^{-tk_1}) \quad (9)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{q_e k_2 t + 1} \quad (10)$$

El modelo de *pseudo*-primer orden es comúnmente usado para describir los procesos de adsorción en sistemas homogéneos. Este modelo sugiere que las reacciones de adsorción se llevan a cabo mediante la ocupación de sitios activos en la superficie por el adsorbato. Por su parte, el modelo de *pseudo*-segundo orden describe sistemas donde ocurren fenómenos de quimisorción e intercambio iónico durante la adsorción [36] [37].

Tabla 3.5 Parámetros cinéticos para los modelos de *pseudo*-primer y *pseudo*-segundo orden.

	Parámetro	C8	C10
Modelo de pseudo-primer orden	q_e [mg/g]	220.2	213.9
	k_1 [1/min]	0.1	0.09
	R^2	0.984	0.92
Modelo de pseudo-segundo orden	q_e [mg/g]	227.3	223.5
	k_2 [g/mg·min]	1×10^{-3}	0.8×10^{-3}
	R^2	0.985	0.95

Para ambos carbones, el modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales fue el modelo de pseudo segundo orden de Ho, cuyo coeficiente de correlación fue el mayor en ambos casos. La cantidad adsorbida en el equilibrio q_e fue de 227 para C8 y 223 mg/g para C10 mientras que la constante de velocidad k_2 que representa los gramos necesarios de carbón activado para adsorber cada mg de PVA por minuto dio resultados en torno a 0.001 g/mg·min, ligeramente superior para C10.

3.11 Isoterma de adsorción de PVA en carbón activado

La isoterma de adsorción determina la capacidad de carga del material adsorbente ante un determinado adsorbato de interés y así calcular la cantidad de adsorbente necesaria en función de la concentración del contaminante. Además, describe los fenómenos de retención o equilibrio dinámico de adsorción de la sustancia objetivo en medio acuoso a temperatura constante, mediante la correlación matemática de los datos con modelos que ayudan a comprender los mecanismos de adsorción de solutos en superficies sólidas [38].

En la Figura 3.10 se muestran las isotermas de adsorción de PVA sobre los carbones activados C8 y C10, con un tiempo de equilibrio de 120 min.

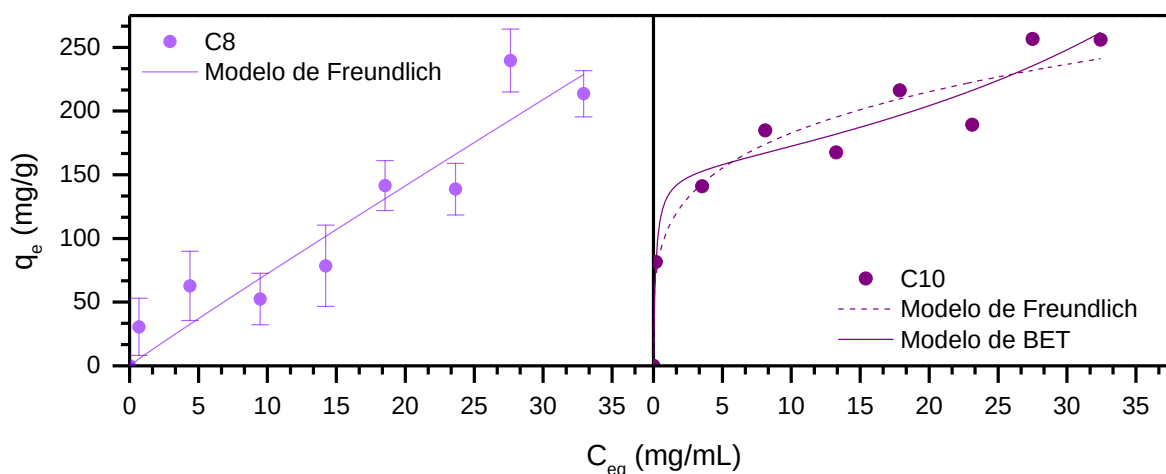


Figura 3.10 Isotermas de adsorción del PVA sobre carbones C8 (panel izquierdo) y C10 (panel derecho).

Primeramente, aspectos como la naturaleza química superficial de los carbones hacen que exista afinidad entre el carbón activado y el PVA. La polaridad de la cadena de PVA en conjunto con la carga negativa superficial del carbón activado por estar en una solución cuyo valor de pH se encuentra por encima del pH_{PZC} favorece su adsorción.

Uno de los factores que más influye en la forma de la isoterma atiende a la naturaleza de la adsorción de polímeros, principalmente debido al elevado número de configuraciones que una molécula polimérica asume en la interfaz entre el adsorbente y la solución [39]. De forma general, se observan diferentes aspectos que son consistentes con la teoría de adsorción de polímeros como el carácter de alta afinidad al inicio de la isoterma, así como la pseudomeseta de la parte intermedia y final.

De forma puntual, la diferencia de la cantidad adsorbida en el inicio de las isotermas entre los dos carbones se debe a la diferencia de afinidad hacia el agua. El carbón C8 el que posee un menor grado de afinidad al agua como muestran los resultados obtenidos de la prueba de afinidad, lo que se traduce en un menor grado de difusión tanto del agua como del PVA en disolución lo que ocasiona que la adsorción sobre el carbón C8 se lleve a cabo lentamente en los sitios de adsorción disponibles, lo que da tiempo a que la molécula reorganice su configuración en la interfaz, es decir, las moléculas adsorbidas pueden extenderse sobre la superficie del carbón, lo que ocasiona que la cantidad adsorbida sea menor (Figura 3.11, panel a).

Por otra parte, el mayor grado de difusión del carbón C10 hace que la adsorción sea más rápida, las moléculas adsorbidas no tienen tiempo extenderse sobre la superficie ya que más moléculas son adsorbidas en las vecindades, en este caso la cantidad adsorbida es mayor [40]. Esta pequeña diferencia en la velocidad de adsorción de los carbones se evidencia en las constantes k_1 y k_2 calculadas a partir de la cinética de adsorción.

En la parte intermedia y final de la isoterma, la adsorción se rige por el mismo efecto descrito anteriormente. Al ser más moléculas en la solución y posteriormente en la interfaz, estas se adsorben de forma cada vez más compacta conforme la concentración inicial aumenta, lo que ocasiona que la cantidad adsorbida también aumente. (Figura 3.11, panel b).

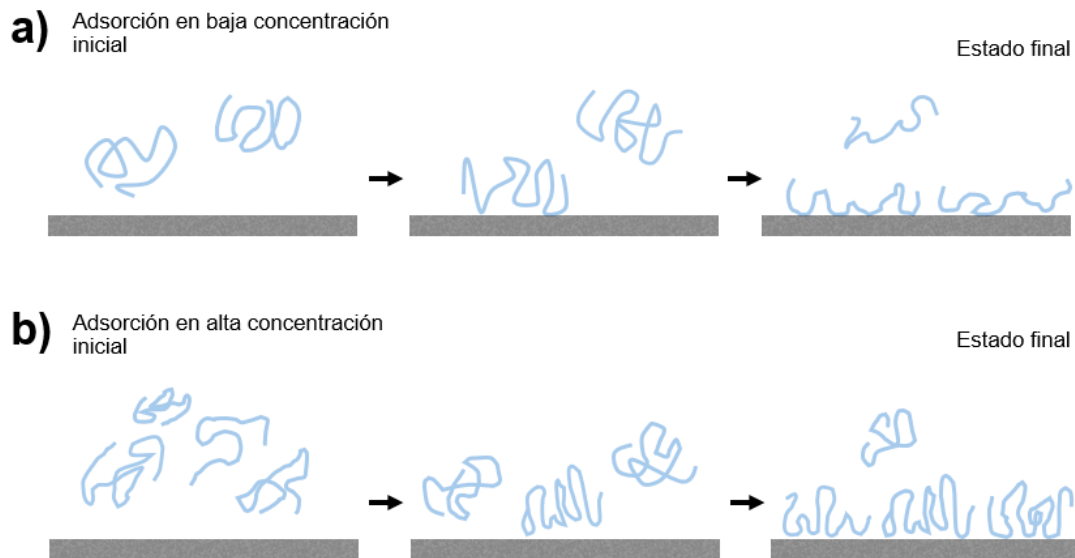


Figura 3.11 Configuraciones del PVA durante la adsorción.

Matemáticamente, los datos experimentales se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Sips, Toth y BET, sin embargo, solo con los modelos de Freundlich (ecuación 11) y BET (ecuación 12) se obtuvieron ajustes con los métodos iterativos utilizados. En la tabla 3.6 se muestran los parámetros determinados por el ajuste no lineal a las ecuaciones correspondientes a los modelos de Freundlich (ecuación 11) y de BET (ecuación 12) a partir de los datos experimentales.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (11)$$

$$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e) [1 + (C_{BET} - 1)(C_e / C_s)]} \quad (12)$$

El modelo de Freundlich es un modelo biparamétrico empírico aplicable a la adsorción en multicapa sobre una superficie heterogénea con una distribución no uniforme de los sitios de afinidad del adsorbente, especialmente aplicable en la

adsorción de compuestos orgánicos. Por otra parte, el modelo de BET es un modelo tripamétrico usado para describir procesos de adsorción en multicapa [41].

Tabla 3.6 Parámetros para los modelos de Freundlich y BET.

	Parámetro	C8	C10
Modelo de Freundlich	n	1.03	4.24
	K_F [mL/g]	7.8	106.3
	R^2	0.88	0.93
Modelo de Brunauer-Emmett-Teller	q_s [mg/g]	-	152.3
	C_{BET} [mL/mg]	-	462.2
	C_s [mg/mL]	-	77.3
	R^2	-	0.95

Con los datos obtenidos experimentalmente se encontró que la capacidad de adsorción de monocapa fue 152.3 mg/g para el carbón C10 determinada por el modelo de BET. Para el carbón C8 los datos experimentales no se ajustaron a los modelos utilizados, impidiendo la determinación de la capacidad de la monocapa. Para las condiciones estudiadas, ambos materiales tuvieron una capacidad de adsorción similar en el punto de concentración máxima.

En el modelo de Freundlich, la constante de Freundlich K_F se relaciona con la capacidad de adsorción, un mayor valor de K_F indica la mayor capacidad de adsorción del material. El parámetro n se define como la intensidad de la adsorción, valores más grandes de n implican mayor intensidad en la adsorción. En su forma $1/n$, el factor de heterogeneidad indica adsorción favorable cuando toma valores de $0 < 1/n < 1$. En el carbón C8, la meseta es prácticamente imperceptible, lo que se puede observar por el valor en 1. La pseudomeseta es más notoria en el carbón C10, cuyo valor de n es superior. El parámetro K_F indica la capacidad de adsorción del material, que, para el caso específico de este sistema de adsorción, es cuando

las cadenas de PVA están extendidas. A partir de este punto, estas comenzarán a adsorberse de forma cada vez más plegada cuando la concentración inicial es mayor.

En el modelo de BET, la concentración de saturación de la monocapa C_s y la capacidad de saturación teórica q_s enmarcan la inflexión de la isoterma, punto en el que se forma la monocapa de adsorción. El parámetro C_{BET} se relaciona con la energía de interacción superficial. En el carbón C10, los parámetros de la concentración de saturación de la monocapa (C_s) y capacidad de saturación teórica (q_s) enmarcan el punto en el que las cadenas de PVA comienzan a adsorberse de forma plegada.

Otra herramienta utilizada para comprender el mecanismo de adsorción y la naturaleza de las interacciones es la clasificación empírica de isothermas de adsorción propuesta por C. H. Giles *et al.* Esta clasificación se divide en cuatro clases principales según la inclinación inicial de la isoterma, y cuatro subcategorías posteriores de acuerdo con la parte intermedia y final de la isoterma en donde se encuentran las mesetas y cambios de pendientes.

La isoterma de carbón activado-PVA, es de tipo L4 para el carbón C8 de acuerdo con la clasificación de Giles. En esta clasificación, a medida que se adsorbe más soluto se reduce la cantidad de sitios disponibles para que el adsorbato se adsorba en el carbón, esto implica que la molécula adsorbida se orienta de forma horizontal o que no exista competencia por parte del disolvente. En el caso del carbón C10 la isoterma es de tipo H4, caso similar a las isothermas tipo L, pero caracterizada por una alta afinidad entre adsorbente y adsorbato, en el que a concentraciones bajas el adsorbato se adsorbe completamente o la cantidad no adsorbida es pequeña como para ser medida. Los compuestos adsorbidos son generalmente unidades largas como micelas iónicas o moléculas poliméricas, que es el caso para la cadena de PVA [42].

3.12 Validación de resultados

Con el método yodométrico con el que se determinó la concentración de PVA en todos los experimentos, existe la posibilidad de que se generen falsos positivos si ocurren reacciones con el carbón activado que formen compuestos con respuesta espectrofotométrica a 654 nm. Por tanto, se llevó a cabo una prueba para corroborar que esto no ocurriera.

El carbón se puso en agua en las mismas condiciones que los sistemas de adsorción (sin PVA) y se hizo la medición por el método habitual. Las pruebas realizadas mostraron que no existen señales de absorbancia a 654 nm después de que el carbón activado estuvo en el sistema con agua desionizada (Figura 3.12). de esta manera se validaron los resultados obtenidos, al comprobarse que el carbón activado no libera sustancias que pudieran contribuir con la absorbancia del complejo de PVA que se forma en el método yodométrico.

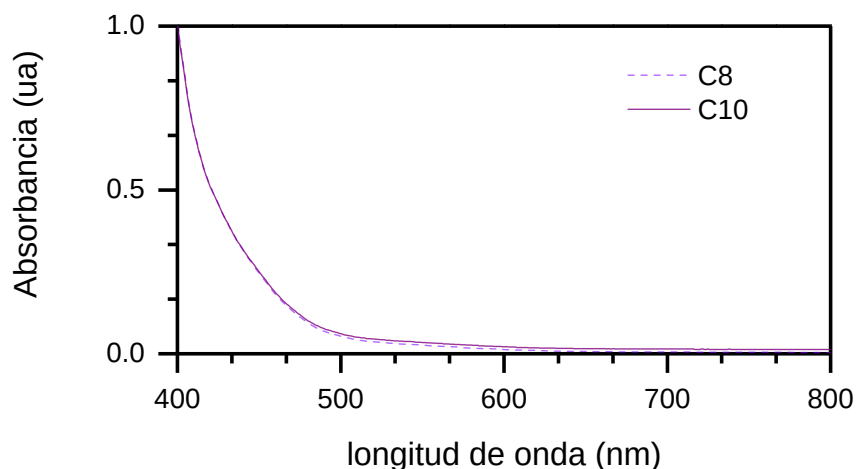


Figura 3.12 Espectros de la región visible de la prueba de validez.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

- φ En este trabajo de investigación se obtuvieron carbones activados con capacidad adsorbente a partir de un lodo residual del tratamiento de agua de una planta textil. Estos se caracterizaron con técnicas espectroscópicas y fisicoquímicas.
- φ Los carbones tuvieron un rendimiento superior al de los carbones obtenidos de biomasa, debido al contenido de material inorgánico del lodo residual.
- φ Debido a que el punto de carga cero de los carbones activados C8 y C10 es 3.6 y 3.9 respectivamente, su carga superficial fue negativa favoreciendo la adsorción de PVA.
- φ Ambos carbones activados poseen una distribución similar de grupos funcionales superficiales, ya que se observan bandas similares en los espectros de infrarrojo.
- φ La diferencia de temperatura de carbonización de 200 °C entre ambos carbones activados generó un aumento sustancial en la porosidad con un diámetro promedio de poro de 4 nm y duplicó el área superficial específica en el carbón activado obtenido a 1,000 °C.
- φ La velocidad de adsorción es similar entre los dos carbones activados, siendo ligeramente más rápida la adsorción en el carbón C10, según lo mostraron los datos obtenidos de la cinética de adsorción.
- φ La forma gráfica de la isoterma de adsorción de PVA presenta aspectos que son congruentes con la teoría de adsorción de polímeros.

- φ El carbón activado obtenido a partir de lodos residuales de una planta de tratamiento de efluentes textiles fue capaz de adsorber PVA en solución acuosa. Su capacidad de adsorción fue de 152 mg de PVA por cada gramo de carbón activado para el material C10.

ANEXO A

Equipos utilizados en el desarrollo de la tesis

Tabla A1. Equipos utilizados en el desarrollo de la tesis.

Equipo	Marca	Modelo
Balanza analítica	Ohaus	D250
Agitador magnético	IKA	RT5
Agitador horizontal	IKA	HS 260 control
Parrilla	Corning	PC-420D
Espectrofotómetro UV-Vis	Hach	DR 5000
Centrífuga	Eppendorf	5415 D
Horno tubular	MTI Corporation	GSL 1100X
Limpiador ultrasónico	Cole Parmer	08895-12
Espectrofotómetro IR	Thermo Scientific	Nicolet 6700
Desionizador	Merck Millipore	Synergy
Estufa	Labline Instrument	
Mufla		
Titulador potenciométrico	Metrohm	Titrand 809
Tamizador automático	Retsch	AS 200
Bomba de vacío	Rocker	Rocker 300
Prensa	Chemplex	Manual 12 Ton SpectroPress

ANEXO B

Reactivos utilizados para el desarrollo de la tesis

Tabla B1. Reactivos utilizados para el desarrollo de la tesis.

Reactivo	Fórmula	Marca	Característica
Ácido bórico	H_3BO_3	J. T. Baker	Pureza 99.5 %
Ácido clorhídrico	HCl	Merck	1 N
Ácido nítrico	HNO_3	J. T. Baker	Pureza 64.4 %
Alcohol polivinílico	$[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_n$	Blantex	Materia activa 95 %
Bromuro de potasio	KBr	Merck	Grado IR
Cloruro de sodio	NaCl		
Hexano	C_6H_{14}	Alfa Aesar	Grado HPLC
Hidróxido de calcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	J. T. Baker	
Hidróxido de sodio	NaOH	Merck	1 N
Nitrato de potasio	KNO_3	Sigma Aldrich	Pureza 95 %
Yodo	I_2		
Yoduro de potasio	KI	Meyer	Pureza 99 %

ANEXO C

Parámetros del programa PC Control para titulaciones potenciométricas

Tabla C1. Parámetros del programa para determinación de pH_{PZC} .

Parámetro	Valor
Pausa de arranque	0 s
Densidad de puntos	1
Incremento mínimo	2 μL
Incremento máximo	200 μL
Volumen de dosificación	0.5 mL/min
Deriva de valor medio	3 mV/min
Tiempo mínimo de espera	30 s
Tiempo máximo de espera	600 s
pH de parada	2

Tabla C2. Parámetros del programa para determinación de grupos funcionales.

Parámetro	Valor
Pausa de arranque ¹	1,200 / 3,000 s
Densidad de puntos	1
Incremento mínimo	2 μL
Incremento máximo	200 μL
Volumen de dosificación	0.5 mL/min
Deriva de valor medio	3 mV/min
Tiempo mínimo de espera	30 s
Tiempo máximo de espera	600 s
pH de parada	11

¹se utilizaron dos diferentes pausas de arranque para la titulación del blanco y de la muestra.

ANEXO D

Consideraciones adicionales para la determinación de grupos funcionales por titulación potenciométrica

D.1 Procedimiento para la preparación de la solución titulante de NaOH.

1. Lavar el reservorio del titulador potenciométrico con jabón libre de fosfatos y agua destilada y enjuagar varias veces con agua desionizada.
2. Preparar 500 mL de una solución de NaOH a una concentración de 0.02 M.
3. Formar una pastilla de Ca(OH)_2 de 2 g por cada litro de solución y colocarla en una bolsa cerrada, pudiéndose utilizar un material no tejido (tela de cobre bocas o equivalente).
4. Colocar la bolsa con la pastilla de Ca(OH)_2 en el reservorio con la solución de NaOH y dejar en agitación magnética por al menos 3 días y cerrado herméticamente.
5. Retirar la barra de agitación y dejar sedimentar el CaCO_3 formado, sin retirar del interior la bolsa con la pastilla de Ca(OH)_2 como fuente constante de iones Ca^{+2} que pueda consumir cualquier carbonato.
6. Colocar el dosificador en el reservorio, de esta forma la solución titulante está lista para usarse, misma que puede durar hasta 2 meses libre de carbonatos.

D.2 Tratamiento de datos para la determinación de grupos funcionales.

1. En un archivo del programa Origin, calcular el volumen de NaOH consumido por la muestra, mediante la resta de la curva de titulación de muestra menos la del blanco, en el cuadro de dialogo **Data Manipulation > Subtract Reference Data**: los datos de la muestra se asignan como Input1 y los del blanco como Reference Data.
2. En una hoja de cálculo de excel, calcular la cantidad de protones intercambiados por gramo de carbón para cada punto de equilibrio de acuerdo con la ecuación 3.

3. Con los valores de pH y Q, calcular la distribución de grupos funcionales ácidos en la hoja de cálculo “pKacalc.xls” con estos pasos:

- a. Abrir el archivo con las Macros habilitadas.
- b. Abrir el cuadro de dialogo **Vista > Macros > Ver macros**, ejecutar la macro “strat0” y seguir las instrucciones de la macro
 - i. El rango de pKa debe
 - ii. No cambiar ningún parámetro del menú “degree of smoothing”
 - iii. Indicar que los resultados se agreguen en la columna G.

Después de este paso, la gráfica “Proton Binding Curve” debe mostrar la curva de ajuste de los datos experimentales (en rojo). Las ventanas de la derecha se actualizarán. Ubicar el mejor grado de suavizado en la gráfica “Series of pKa distribution”.

- c. Ejecutar la macro “start2” e ingresar el grado de suavizado seleccionado.

Después de este paso se genera la distribución de grupos funcionales ácidos (“pK distribution”, celda Q13).

- d. Para integrar las distribuciones y generar la tabla de datos, agregue los datos de integración en las columnas Q3 y R3
- e. Ejecutar la macro “peak_int”
 - i. La columna S representa el área bajo la curva, proporcional a la concentración del grupo funcional en el carbón.
 - ii. La columna T es el centro del pico, equivalente al pKa promedio del grupo funcional.
 - iii. Las columnas L y M representan la distribución de grupos funcionales.

ANEXO E

Cálculos para la determinación del área superficial específica a_s (BET) y de la distribución del tamaño de poro

Para la determinación del área superficial específica, los datos obtenidos de la isoterma de adsorción de nitrógeno: presión relativa (p/p^0) vs cantidad adsorbida (n), se linealizaron para obtener el gráfico “BET plot” ($[p/p^0]/[n \cdot \{1 - (p/p^0)\}]$) (Figura E.1).

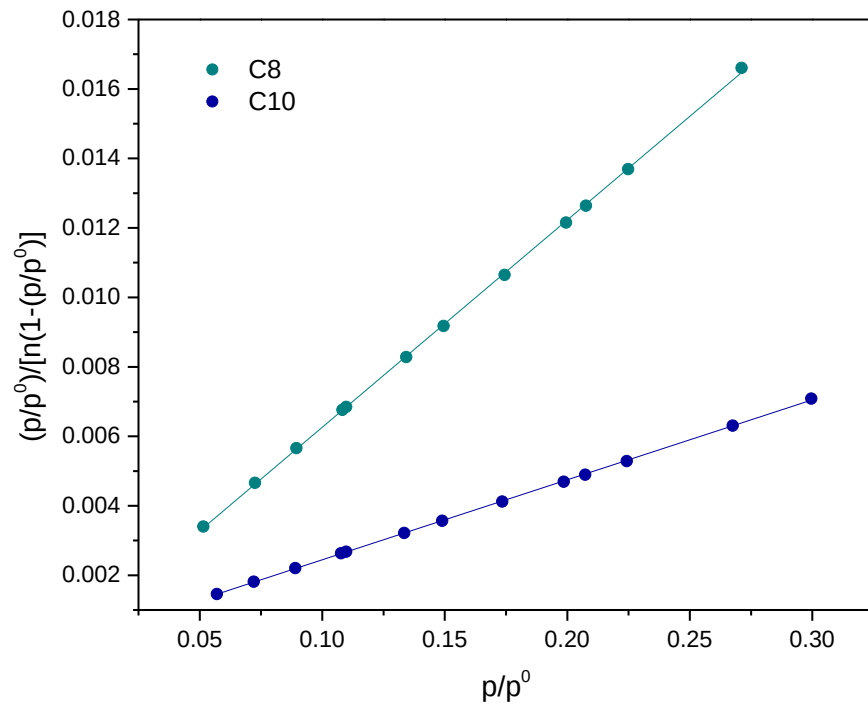


Figura E.1 Linealización de los datos de adsorción de nitrógeno para determinar a_s (BET)

Una vez obtenida ecuación de la línea recta del gráfico “BET plot” se igualó con la ecuación 6 para encontrar el valor de n_m . Posteriormente, se calculó el área superficial específica de los carbones activados con la ecuación 7

C8

$$y = 0.0596x + 0.00029$$

$$0.00029 = \frac{1}{n_m C} \quad n_m C = (0.00029)^{-1}$$

$$0.0596 = \frac{C - 1}{n_m C} \quad C = [0.0596 * (0.00029)^{-1}] + 1$$

$$C = 206.5$$

$$n_m = (0.00029 * C)^{-1}$$

$$\mathbf{n_m = 17.7}$$

$$a_s(\text{BET}) = n_m \cdot L \cdot \sigma_m$$

$$a_s(\text{BET}) = \frac{17.7 \text{ cm}^3 \text{ STP}}{\text{g}} \cdot \left(\frac{6.022 \times 10^{23}}{\text{mol}} \right) \cdot 0.162 \text{ nm}^2 \left(\frac{\text{mol}}{22414 \text{ cm}^3 \text{ STP}} \right) \left(\frac{\text{m}^2}{1 \times 10^{18} \text{ nm}^2} \right)$$

$$\mathbf{a_s(\text{BET}) = 77 \text{ m}^2/\text{g}}$$

C10

$$y = 0.023x + 0.00014$$

$$0.00014 = \frac{1}{n_m C} \quad n_m C = (0.00014)^{-1}$$

$$0.023 = \frac{C - 1}{n_m C} \quad C = [0.023 * (0.00014)^{-1}] + 1$$

$$C = 165.3$$

$$n_m = (0.00014 * C)^{-1}$$

$$\mathbf{n_m = 43.2}$$

$$a_s(\text{BET}) = n_m \cdot L \cdot \sigma_m$$

$$a_s(\text{BET}) = \frac{43.2 \text{ cm}^3 \text{ STP}}{\text{g}} \cdot \left(\frac{6.022 \times 10^{23}}{\text{mol}} \right) \cdot 0.162 \text{ nm}^2 \left(\frac{\text{mol}}{22414 \text{ cm}^3 \text{ STP}} \right) \left(\frac{\text{m}^2}{1 \times 10^{18} \text{ nm}^2} \right)$$

$$\mathbf{a_s(\text{BET}) = 188 \text{ m}^2/\text{g}}$$

ANEXO F

Curvas de calibración de PVA para determinar el tiempo de equilibrio y la capacidad de adsorción de los carbones activados

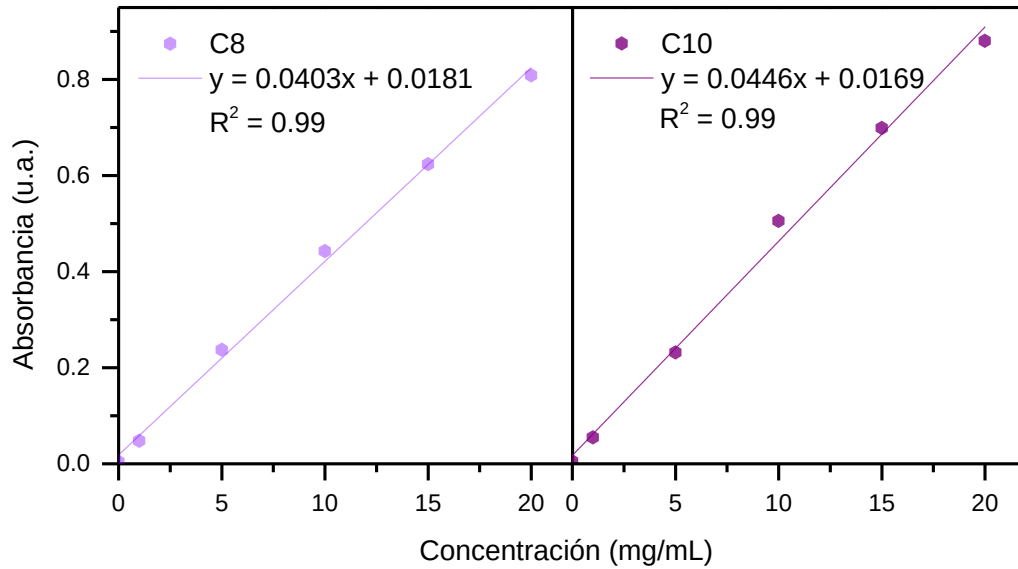


Figura F.1 Curvas de calibración de PVA para determinar el tiempo de equilibrio de los carbones activados.

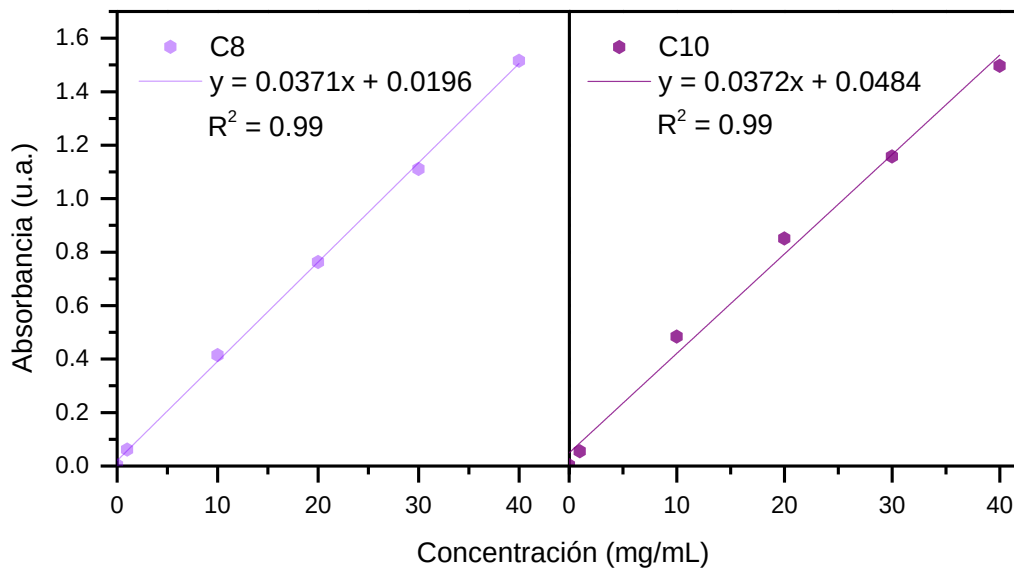


Figura F.2 Curvas de calibración de PVA para determinar la capacidad de adsorción de los carbones activados.

REFERENCIAS

- [1] World Wildlife Fund, “Living Planet Report 2020 - Bending the curve of biodiversity loss. Almond, R.E.A., Grooten M. and Petersten T. (Eds). WWF, Gland, Switzerland.,” Wetlands International, 2020.
- [2] ONU, “Agua e industria en la economía verde,” 2015.
- [3] UNESCO and ONU, *Informe mundial de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos 2020*. París: UNESCO, 2020.
- [4] European Environment Agency, “Textiles in Europe’s circular economy,” 2019.
- [5] United Nations Environment Programme, “Perspectivas de los productos químicos a nivel mundial II,” 2019.
- [6] S. H. Lin and C. C. Lo, “Fenton process for treatment of desizing wastewater,” *Water Res*, vol. 31, no. 8, pp. 2050–2056, Aug. 1997, doi: 10.1016/S0043-1354(97)00024-9.
- [7] Secretaría de ecología (ECOL), “NOM-CCA-014-ECOL/1993 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria textil.” 1993.
- [8] S. Cornell, T. Häyhä, and C. Palm, “A sustainable and resilient circular fashion and textiles industry: towards a circular economy that respects and responds to planetary priorities,” 2021. doi: 10.5281/zenodo.4561847.
- [9] A. J. Morgan, P. Luthra, M. Parma, and L. Petrie, “Eau courant: water stewardships in apparel and textiles - Part I,” 2022.
- [10] W. Sun, J. Chen, L. Chen, J. Wang, and Y. Zhang, “Coupled electron beam radiation and MBR treatment of textile wastewater containing polyvinyl alcohol,” *Chemosphere*, vol. 155, pp. 57–61, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.04.030.
- [11] W. Sun, L. Chen, and J. Wang, “Degradation of PVA (polyvinyl alcohol) in wastewater by advanced oxidation processes,” *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, vol. 20, no. 2, Jan. 2017, doi: 10.1515/jaots-2017-0018.
- [12] K. J. Howe, D. W. Hand, J. C. Crittenden, R. Trussell, and G. Tchobanoglous, *Principio de tratamiento de aguas*, 1° Edición. Cengage Learning, 2017.
- [13] V. M. Maia, R. F. Pegoraro, I. Aspiazú, F. S. Oliveira, and D. A. C. Nobre, “Diagnosis and management of nutrient constraints in pineapple,” *Fruit Crops: Diagnosis and Management of Nutrient Constraints*, pp. 739–760, Nov. 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-818732-6.00050-2.

- [14] A. F. M. Streit *et al.*, "Development of high quality activated carbon from biological sludge and its application for dyes removal from aqueous solutions," *Science of the Total Environment*, vol. 660, pp. 277–287, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.01.027.
- [15] F. Rodríguez-Reinoso and A. Sepúlveda-Escribano, "POROUS CARBONS IN ADSORPTION AND CATALYSIS," *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, pp. 309–355, Jan. 2001, doi: 10.1016/B978-012513910-6/50066-9.
- [16] D. A. Figueroa Paredes, A. Amelio, and J. Espinosa, "Recovery versus incineration," *Handbook of Solvents*, pp. 755–786, Jan. 2019, doi: 10.1016/B978-1-927885-41-3.50011-5.
- [17] P. Pourhakkak, M. Taghizadeh, A. Taghizadeh, and M. Ghaedi, "Adsorbent," *Interface Science and Technology*, vol. 33, pp. 71–210, Jan. 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-818805-7.00009-6.
- [18] A. Alicia and M. M. Margarita, "Lignocellulosic Precursors Used in the Elaboration of Activated Carbon," in *Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon - Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment*, InTech, 2012. doi: 10.5772/39364.
- [19] A. M. Soodmand, H. Aghdasinia, M. E. Farshchi, S. Khorram, and M. Gholizadeh, "Chemical activation and cold plasma surface modification of olefin plant waste pyrolytic coke and its effectiveness for elimination of an azo dye from aqueous solutions," *Diam Relat Mater*, vol. 128, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.diamond.2022.109297.
- [20] S. Rio, C. Faur-Brasquet, L. Le Coq, and P. Le Cloirec, "Production and Characterization of Adsorbent Materials from an Industrial Waste," 2005.
- [21] Y. Sun, Q. H. Shi, L. Zhang, G. F. Zhao, and F. F. Liu, "Adsorption and Chromatography," *Comprehensive Biotechnology, Second Edition*, vol. 2, pp. 665–679, Jan. 2011, doi: 10.1016/B978-0-08-088504-9.00123-9.
- [22] M. M. Houck, "The use of spectroscopy for textile fiber identification," *Identification of Textile Fibers*, pp. 158–164, Jan. 2009, doi: 10.1533/9781845695651.2.158.
- [23] G. J. Oliver and R. N. White, "CERAMICS," *Encyclopedia of Analytical Science: Second Edition*, pp. 481–489, Jan. 2005, doi: 10.1016/B0-12-369397-7/00065-0.
- [24] W. Simon and T. Clerc, *Elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*.
- [25] J. Jagiello, T. J. Bandosz, K. Putyera, and J. A. Schwarz, "Determination of proton affinity distributions for chemical systems in aqueous environments

using a stable numerical solution of the adsorption integral equation,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 172, pp. 341–346, 1995.

- [26] T. J. Bandosz, B. Buczek, T. Grzybek, and J. Jagietto, “The determination of surface changes in active carbons by potentiometric titration and water vapour adsorption,” *Fuel*, vol. 76, no. 14–15, pp. 1409–1416, Nov. 1997, doi: 10.1016/S0016-2361(97)00125-7.
- [27] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, “The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms,” *J Am Chem Soc*, vol. 73, no. 1, pp. 373–380, Jan. 1951, doi: 10.1021/ja01145a126.
- [28] S. S. Magdum, G. P. Minde, and V. Kalyanraman, “Rapid determination of indirect COD and polyvinyl alcohol from textile desizing wastewater,” *Pollut Res*, vol. 32, no. 3, 2013.
- [29] J. G. Pritchard and D. A. Akintola, “Complexation of polyvinyl alcohol with iodine: Analytical precision and mechanism,” *Talanta*, vol. 19, no. 7, pp. 877–888, Jul. 1972, doi: 10.1016/0039-9140(72)80256-X.
- [30] P. Pourhakkak, M. Taghizadeh, A. Taghizadeh, and M. Ghaedi, “Adsorbent,” *Interface Science and Technology*, vol. 33, pp. 71–210, Jan. 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-818805-7.00009-6.
- [31] J. J. Marti, A. Jefferson, X. P. Cai, C. Richert, P. H. McMurry, and F. Eisele, “H₂SO₄ vapor pressure of sulfuric acid and ammonium sulfate solutions,” *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 102, no. D3, pp. 3725–3735, Feb. 1997, doi: 10.1029/96JD03064.
- [32] A. A. Peláez-Cid, A. M. Herrera-González, M. Salazar-Villanueva, and A. Bautista-Hernández, “Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization,” *J Environ Manage*, vol. 181, pp. 269–278, Oct. 2016, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2016.06.026.
- [33] H. Benaddi *et al.*, “Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood,” *Carbon N Y*, vol. 38, no. 5, pp. 669–674, Jan. 2000, doi: 10.1016/S0008-6223(99)00134-7.
- [34] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, Oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [35] M. M. A. Aslam, H. W. Kuo, W. Den, M. Sultan, K. Rasool, and M. Bilal, “Recent trends of carbon nanotubes and chitosan composites for hexavalent chromium removal from aqueous samples,” *Separation Science and*

Technology (New York), vol. 15, pp. 177–207, Jan. 2022, doi: 10.1016/B978-0-323-90763-7.00006-8.

- [36] J. P. Vareda, “On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models,” *J Mol Liq*, vol. 376, p. 121416, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.molliq.2023.121416.
- [37] Z. L. Yaneva, M. S. Staleva, and N. V. Georgieva, “Study on the host-guest interactions during caffeine encapsulation into zeolite,” *European Journal of Chemistry*, vol. 6, no. 2, pp. 169–173, Jun. 2015, doi: 10.5155/eurjchem.6.2.169-173.1228.
- [38] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, and M. Krimissa, “Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement,” *Applied Geochemistry*, vol. 22, no. 2, pp. 249–275, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.apgeochem.2006.09.010.
- [39] G. D. Parfitt and C. H. Rochester, Eds., *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface*. Academic Press, 1983.
- [40] S. N. Rao, “Adsorption,” 2018, pp. 251–331. doi: 10.1016/B978-0-12-801970-2.00005-7.
- [41] K. Y. Foo and B. H. Hameed, “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
- [42] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, and D. Smith, “786. 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 (Resumed)*, p. 3973, 1960, doi: 10.1039/jr9600003973.