



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ingeniería Química



Colegio: Ingeniería Ambiental

**“Evaluación de cal hidratada comercial para la
adsorción del colorante índigo carmín”**

TESIS PROFESIONAL

**Que para obtener el Título de:
Licenciatura en Ingeniería Ambiental**

Presenta:

LUZ ANDREA MARTÍNEZ JIMÉNEZ

Directores de tesis:

Dr. Manuel Sánchez Cantú

Mtra. Juana Deisy Santamaría Juárez

Puebla, Pue.

Septiembre 2018

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecerle a la gran mujer que es mi madre, mi ejemplo y mi fuerza en todo momento. Te agradezco Luz por haberme apoyado, por todo el esfuerzo que hiciste por mi y por darme la oportunidad de estar en donde estoy el día de hoy, todo lo que soy y lo que he logrado es gracias a ti, te amo y te admiro.

De igual manera quiero agradecerle a mi padre Francisco por todo su apoyo incondicional conmigo y el cariño que me ha dado siempre.

A mis hermanos Francisco y Mitzi que han creído en mí y me han apoyado incondicionalmente desde lejos.

Un agradecimiento eterno a mi tía Lourdes y mis abuelos José e Inés que me cuidan y me guían desde el cielo.

Por otro lado, quiero agradecer muy especialmente y de la manera más sincera a mis asesores de tesis el Dr. Manuel Sánchez Cantú y la Mtra. Deisy Santamaría por haberme dado la oportunidad de trabajar con ellos, por la confianza, apoyo y el tiempo dedicado que me han ayudado a crecer profesional y personalmente, pero sobre todo la paciencia y los valiosos consejos con los que nos motivan a seguir nuestros sueños sin importar cuán difícil sea el camino.

Gracias a mi amiga de toda la carrera y compañera de tesis Isabel que me ha acogido incluso como parte de su familia y que, aunque nos separamos por momentos siempre nos volvemos a encontrar.

A mis compañeros de laboratorio Federico, Xiomara, Erica y Dalila que llenaron esta etapa de mi vida de risas y buenos momentos que no olvidaré nunca.

A mis compañeros y amigos de la carrera y en general a todos los amigos que he hecho en la Universidad, especialmente a María Fernanda y Lina gracias por la ayuda, las enseñanzas y por hacer de esta etapa una de las más enriquecedoras de mi vida.

A Jesús por motivarme a seguir mis sueños y por tanta paciencia durante todos los momentos difíciles y de cansancio, siempre conmigo para darme una mano y ayudarme a seguir adelante.

Finalmente, pero no menos importante agradezco a todos mis profesores que compartieron su conocimiento y experiencia para ayudar a mi formación, estaré siempre en deuda con todos ellos.

ÍNDICE

	Página
Resumen	1
Introducción	2
Objetivo general	4
Objetivos específicos	4
Hipótesis	4
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	5
1.1. El uso de agua en la industria	6
1.1.1. Efluentes industriales.....	6
1.2. Colorantes industriales	7
1.2.1. Clasificación de colorantes	8
1.2.2. Colorantes indigoides	9
1.2.2.1. Índigo carmín.....	10
1.2.2.2. Impacto ambiental del índigo carmín.....	11
1.3. Métodos de remoción de colorantes	11
1.3.1. Tratamientos biológicos	12
1.3.2. Tratamientos químicos	12
1.3.3. Tratamientos físicos.....	13
1.4. Adsorción	14
1.4.1. Materiales adsorbentes	16
1.4.1.1. Porosidad	16
1.4.1.2. Área específica	17
1.4.2. Adsorbentes para índigo carmín	17
Bibliografía del Capítulo 1	21
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA	25
2.1. Reactivos y materiales	26
2.1.1. Preparación de hidróxido de calcio	26
2.1.2. Preparación de agua decarbonatada.....	27
2.1.3. Preparación de soluciones de índigo carmín.....	27

2.2. Caracterización de materiales.....	28
2.2.1. Análisis termogravimétrico	28
2.2.2. Análisis de difracción de rayos X.....	29
2.2.3. Microscopía electrónica de barrido	29
2.2.4. Adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C.....	29
2.3. Pruebas de adsorción.....	30
2.3.1. Evaluación del efecto del pH	31
2.3.2. Análisis por espectrofotometría UV-visible	32
Bibliografía del Capítulo 2.....	34
CAPÍTULO 3. RESULTADOS.....	35
3.1. Caracterización de materiales.....	36
3.1.1. Análisis termogravimétrico	36
3.1.2. Análisis por difracción de rayos-X.....	37
3.1.2.1 Cal hidratada	37
3.1.2.2. Hidróxido de calcio	40
3.1.2.3 Carbonato de calcio	41
3.1.3. Microscopía electrónica de barrido	43
3.1.4. Adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C.....	45
3.2. Empleo de cal hidratada comercial como adsorbente para índigo carmín	45
3.2.1. Caracterización del colorante índigo carmín	45
3.2.2. Pruebas de adsorción de índigo carmín.....	48
3.3. Influencia del pH en el proceso de decoloración.....	51
3.2.3. Análisis por espectrofotometría UV- Visible	54
Bibliografía del Capítulo 3.....	65
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.....	69

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1 Estructura química del índigo carmín	10
Figura 1.2 Mecanismo de decoloración presentado por Timmasandra Narayan, R	19
Figura 2.1 Preparación de hidróxido de calcio	27
Figura 2.2 Sistema para decarbonatación de agua desionizada	28
Figura 2.3 Equipo utilizado para el análisis termogravimétrico	29
Figura 2.4 Equipo de difracción de rayos X utilizado	30
Figura 2.5 Equipo utilizado para la determinación del área específica	30
Figura 2.6 Reactor enchaquetado y cubierto utilizado para las pruebas de adsorción, (B) Recirculador utilizado para mantener la temperatura en el reactor	31
Figura 2.7 Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 25 utilizado para medición de las muestras por espectrofotometría UV-Visible	32
Figura 3.1 Análisis termogravimétrico de la cal hidratada	37
Figura 3.2 Difractograma de la cal hidratada comercial	38
Figura 3.3 Ficha PDF # 87-0673 correspondiente a la fase Portlandita del hidróxido de calcio	38
Figura 3.4 Ficha PDF # 88-1807 correspondiente a la fase calcita del carbonato de calcio	39
Figura 3.5 Cálculo de porcentajes relativos a partir de las señales más intensas del hidróxido y carbonato de calcio del análisis de difracción de rayos X de la cal hidratada comercial (CHC)	40
Figura 3.6 Análisis por difracción de rayos X del hidróxido de calcio sintetizado	41
Figura 3.7 Análisis por difracción de rayos X del carbonato de calcio utilizado para la prueba de adsorción	42
Figura 3.8 Cálculo de porcentajes relativos a partir de las señales más intensas del hidróxido y carbonato de calcio del análisis de difracción de rayos X del carbonato de calcio	42

Figura 3.9	Microscopias electrónicas de barrido de la cal hidratada comercial x2000 (a) y x5000 (b); el hidróxido de calcio sintetizado x2000 (c) y x5000 (d); y el carbonato de calcio comercial a x2000 (e) y x5000 (f)	44
Figura 3.10	Espectro UV-visible del colorante índigo carmín	46
Figura 3.11	Curva de calibración del colorante a concentraciones bajas de 1, 3 y 5 ppm	47
Figura 3.12	Curva de calibración del colorante a concentraciones altas de 5, 10, 20, 30, 40, 50 ppm	47
Figura 3.13	Proceso de decoloración de las pruebas de adsorción con cal hidratada comercial (CHC) durante 240 minutos	48
Figura 3.14	Comparación entre el porcentaje de remoción de color las pruebas de adsorción utilizando cal hidratada comercial (CHC), hidróxido de calcio y carbonato de calcio	49
Figura 3.15	Pruebas de adsorción durante 2 minutos con cal hidratada comercial (A) e hidróxido de calcio (B)	50
Figura 3.16	Pruebas de adsorción durante 120 minutos con cal hidratada comercial (A) e hidróxido de calcio (B)	50
Figura 3.17	Comportamiento del pH durante las pruebas de adsorción con cal hidratada comercial (CHC), hidróxido de calcio y carbonato de calcio	52
Figura 3.18	Proceso de decoloración de la solución de índigo carmín con ajuste de pH=12	53
Figura 3.19	Decoloración de la solución índigo carmín con ajuste de pH igual a 12 debida el efecto del pH alcalino	54
Figura 3.20	Espectros de absorción UV-Visible de los sobre-nadantes obtenidos a los 5, 30, 60, 120, 180 y 240 minutos de la prueba de adsorción con hidróxido de calcio	55
Figura 3.21	Espectros de absorción UV-Visible de los sobre-nadantes obtenidos a los 5, 30, 60 y 120 minutos de la prueba de pH	56

Figura 3.22	Espectro de absorción del sobre-nadante obtenido a los 240 minutos de la prueba de adsorción con hidróxido de calcio y solución de referencia con puntos isobésticos correspondientes al Leuco índigo	57
Figura 3.23	Deconvolución de región ultravioleta del espectro obtenido de la prueba de adsorción con hidróxido de calcio a los 240 minutos	59
Figura 3.24	Deconvolución de la región ultravioleta del espectro obtenido de la prueba de ajuste de pH=12 de 240 minutos	59
Figura 3.25	Reducción de la banda a 611 nm y formación de aquella a 230 nm de las pruebas de adsorción con hidróxido de calcio	60
Figura 3.26	Comparación de la banda entre 350 y 450 nm de las pruebas de adsorción con hidróxido de calcio puro (A) y las pruebas de ajuste de pH igual a 12 (B)	61
Figura 3.27	Comportamiento de la banda entre 350 y 450 nm de los espectros UV-Vis de las pruebas de adsorción y las pruebas de pH	61
Figura 3.28	Mecanismo de reducción del índigo carmín.....	62

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1.1 Clasificación de los colorantes por su estructura química	8
Tabla 3.1 Áreas específicas determinadas para cal hidratada, hidróxido de calcio y carbonato de calcio	45
Tabla 3.2 Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con estudios de decoloración de índigo carmín anteriores	63

Resumen

En el presente trabajo se llevó a cabo la evaluación de cal hidratada obtenida comercialmente como adsorbente de bajo costo para el colorante índigo carmín y de igual manera se estudió la influencia del pH durante el proceso.

La cal hidratada comercial se caracterizó mediante análisis termogravimétrico (TGA), análisis por difracción de rayos X (DRX), adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C y microscopía electrónica de barrido (MEB). Se determinó la fase cristalina mayoritaria de la cal hidratada como Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) como 92.3%, mientras que el resto (7.7%) corresponde a Calcita (CaCO_3). Ambos materiales se probaron por separado para determinar la aportación de cada uno en el proceso de decoloración.

Para las pruebas de adsorción utilizaron 0.01g de los tres materiales por separado y se agregaron, junto con 10 mL de una solución acuosa de índigo carmín a 50 ppm, a un reactor enchaquetado a temperatura ambiente (20°C) y cubierto para evitar la radiación solar. Se determinó el porcentaje de decoloración mediante el monitoreo de la reducción de la banda a 611 nm por espectrofotometría UV-Visible. Con el uso de cal hidratada se logró un 97.03% de remoción de color durante 240 min y se determinó que la fase responsable de la decoloración es la Portlandita.

El monitoreo del pH demostró que el proceso anterior se llevó a cabo a un pH=12, por lo que se realizó un ajuste de la solución de índigo carmín a 50 ppm a un pH=12 con NaOH 0.1 M. Los resultados de las pruebas de pH demostraron que la decoloración es debida a un proceso de degradación del colorante por efecto del pH y no a un proceso de adsorción del índigo carmín sobre la Portlandita.

Se realizaron barridos del espectro de adsorción de 200 a 700 nm por espectrofotometría UV-Visible de los sobre-nadantes obtenidos después de las pruebas de adsorción y de las pruebas de ajuste de pH=12 para observar la modificación de la molécula del colorante. Mediante el análisis de los espectros de adsorción se determinó que el colorante sufre una reducción debido al pH alcalino generando intermediarios como leuco índigo carmín y ácido indolín sulfónico.

Introducción

El agua es un recurso primordial para el desarrollo de los seres vivos y en especial el desarrollo humano. En este sentido hoy en día el agua es un recurso indispensable para la industria ya que se utiliza dentro y fuera de los procesos productivos. Por otra parte, el agua utilizada en la industria se descarga como agua residual que contiene un amplio rango de distintos contaminantes que una vez descargados al medio ambiente pueden causar problemas a la salud y a los ecosistemas.

Una de las industrial más contaminantes de agua es la industria textil debido al volumen y composición de sus efluentes. El mayor contaminante en las aguas residuales textiles son los colorantes. El color en el agua causa graves problemas por si solo, además de que la presencia de estos compuestos aumenta la cantidad de materia orgánica y la toxicidad en el agua, causando graves problemas en los cuerpos receptores de estos efluentes por lo tanto en indispensable proporcionar un tratamiento eficiente a los efluentes textiles antes de que estos sean liberados al ambiente.

Los colorantes indigoides constituyen uno de los grupos más grandes de contaminantes de las aguas residuales de la industria textil. El colorante índigo carmín pertenece a la clase de colorantes indigoides y es ampliamente utilizado en teñido de ropa (*blue jeans*), fibras de poliéster y otros teñidos azules. En adición, el índigo carmín es además empleado en las industrias de alimentos, cosméticos y en diagnósticos médicos. Este colorante ha sido considerado como altamente toxico ya que puede causar afectaciones a la salud de los seres humanos y alteración en los ecosistemas al ser descargado al ambiente.

Entre los métodos de remoción de colorantes que se han utilizado para el tratamiento de colorantes en el agua destaca el tratamiento físico de la adsorción debido a que, comparada con otras técnicas, ha mostrado ventajas en términos de simplicidad del diseño y operación, costos y efectividad.

Se han utilizado diferentes tipos de materiales adsorbente para colorantes entre los que destaca el carbón activado y materiales inorgánicos como arcillas e hidróxidos metálicos. En particular el hidróxido de calcio ha mostrado buenos resultados en la eliminación del colorante índigo carmín en solución acuosa. No obstante, este material ha sido utilizado como un reactivo grado laboratorio, por lo que para minimizar costos se propone el uso de una forma comercial del hidróxido de calcio como lo es la cal hidratada.

Por lo anterior, la presente investigación tiene como propósito la eliminación del colorante índigo carmín del agua mediante un proceso de adsorción, utilizando como material adsorbente cal hidratada comercial estudiando a su vez el efecto del pH en la decoloración.

Objetivo general

Determinar el porcentaje de remoción del colorante índigo carmín en solución acuosa empleando cal hidratada comercial como adsorbente.

Objetivos específicos

- Determinar la pureza de la cal hidratada comercial mediante la técnica de difracción de rayos X.
- Caracterizar la muestra de cal hidratada por análisis termogravimétrico y mediante la técnica adsorción-desorción de nitrógeno, respectivamente.
- Determinar el porcentaje de remoción de índigo carmín en solución, utilizando como adsorbente el hidróxido de calcio obtenido de manera comercial.
- Determinar la influencia del pH en el proceso de decoloración.

Hipótesis

La cal hidratada comercial es capaz de remover el colorante índigo carmín de una solución acuosa mediante un proceso de adsorción.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1. El uso de agua en la industria

El agua es uno de los recursos naturales vitales de nuestro planeta, ya que ella constituye el motor de desarrollo de la vida misma, del ser humano y de la industria. Ésta es un recurso primordial para la actividad industrial y como medio de reacción y disolvente o como regulador térmico en calderas y torres de refrigeración, entre otras. [1].

El uso de agua en la industria autoabastecida en México, es decir, aquellas empresas que toman agua para sus procesos directamente de ríos, lagos y acuíferos de país, representan aproximadamente el 4.3% del total de agua utilizada en el país [2]. Del total del consumo industrial, el 50% se utiliza para enfriamiento, el 35% en procesos; el 5% en calderas y en servicios el 10%. Cabe mencionar que casi el 80% del consumo de agua de este sector lo realizan sólo seis ramas industriales, la azucarera, la química, la del petróleo, la de celulosa y papel, la textil y la de bebidas [1]. La industria textil tiene un alto consumo de agua potable en sus procesos. En general, las operaciones que involucran mayor consumo de agua dentro de esta industria son el desengomado que ocupa un 15% del agua, el descrude y el mercerizado en un 20 % mientras que el blanqueo, teñido y lavado emplea el 65 %. La cantidad de agua empleada en los procesos textiles varía en forma considerable, dependiendo del proceso específico y del equipamiento utilizado por la planta. Por ejemplo, en el teñido con colorantes dispersos, se utilizan entre 100 y 150 litros de agua por kilogramo de producto, mientras que, en la tinción con colorantes reactivos, las cifras varían entre 125 y 170 litros por kilogramo de producto [3].

1.1.1. Efluentes industriales

Por lo general, el agua utilizada en los procesos industriales es descargada como agua residual. La importancia del control de la contaminación del agua en los últimos años se ha incrementado debido al deterioro ambiental causado por el crecimiento urbano y la industrialización, haciendo que cada día cobren mayor importancia los residuos generados en los distintos procesos industriales. Esto ha creado la necesidad de tratar el agua para disminuir la concentración de contaminantes arrojados a ella. Para eliminarlos es necesario utilizar métodos que dependen en gran medida de la calidad de agua residual que se genera en cada proceso y que requiera tratarse, así como de la calidad del efluente que se desee obtener.

A pesar de que regularmente se les da a las aguas un tratamiento previo a su descarga en cuerpos de agua, algunos contaminantes no pueden ser eliminados en las plantas de tratamiento convencionales. Un claro ejemplo son los colorantes, ya que algunos tipos de ellos son resistentes a los tratamientos biológicos, los tratamientos químicos oxidativos y a algunos tratamientos físicos [4]. Por esto, muchas veces las aguas industriales residuales son descargadas aún con contaminantes en ellas que pueden ser dañinos para el medio ambiente y la salud.

El color es uno de los indicadores más obvios de la contaminación del agua, y la descarga de efluentes con alta concentración de colorantes sintéticos causa gran daño a los cuerpos receptores de agua, por lo cual es necesario un tratamiento antes de ser vertidos. La presencia de colorantes en el agua residual es notoria por la alta coloración incluso a cantidades menores a 1 mg/L, lo que impide la penetración de la luz solar reduciendo la actividad fotosintética en el cuerpo de agua; además, se incrementa la demanda química (DQO) y bioquímica de oxígeno (DBO), la salinidad y la toxicidad, lo que conlleva graves problemas ambientales en los cuerpos de agua como la eutrofización y la contaminación de aguas subterráneas [5].

1.2. Colorantes industriales

Un colorante es un compuesto orgánico que al aplicarlo a un sustrato (generalmente una fibra textil pero también a cuero, papel, plástico, alimentos, etc.) le confiere un color más o menos permanente. Un colorante se aplica en disolución o emulsión y el sustrato debe tener cierta afinidad para absorberlo, por lo que los colorantes en general son solubles en el medio en el que se aplican o en el producto final [6].

Los primeros colorantes utilizados fueron colorantes naturales, como el Saffron y la Henna, los cuales eran obtenidos desde tiempos muy antiguos a partir de extracciones acuosas de varias plantas o animales que daban soluciones coloreadas [7]. El primer colorante sintético, *Mauveine*, fue preparado por Perkin en 1856 y desde entonces la industria de los colorantes sintéticos ha seguido evolucionando debido a la sociedad cambiante; a pesar de ello, la mayoría de los colorantes utilizados hoy en día fueron descubiertos desde siglo XIX [8].

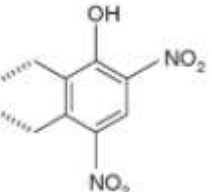
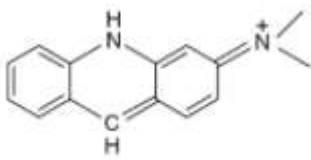
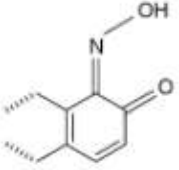
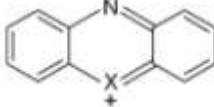
La escala y el crecimiento de la industria de colorantes esta extensamente ligada a la industria textil. Anualmente son producidas 7×10^5 toneladas de colorantes y cerca de 280,000 toneladas de colorantes textiles son descargadas a cuerpos de agua desde efluentes textiles [9]. Hoy en día el foco de la producción de colorantes se encuentra en Alemania, Inglaterra y Suiza, aunque de igual manera países como India, Brasil y México son grandes productores de colorantes [10].

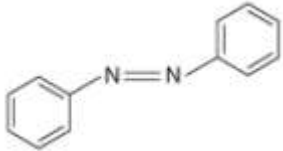
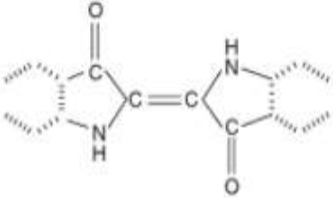
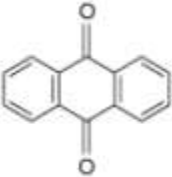
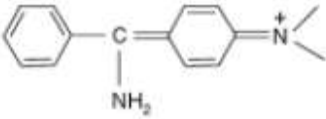
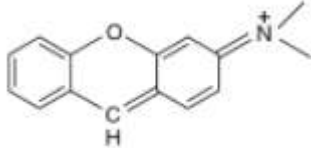
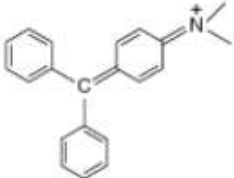
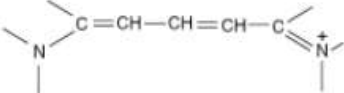
1.2.1. Clasificación de colorantes

Los colorantes pueden ser clasificados de acuerdo con su estructura química o por su uso o su método de aplicación. No obstante, la clasificación más utilizada en la práctica es por su estructura química ya que esta les confiere a los colorantes sus principales propiedades.

La estructura química de los colorantes puede considerarse que consta de dos partes, el grupo cromóforo y el auxocromo. El grupo cromóforo es un grupo funcional responsable de la absorción de luz y, por lo tanto, es el responsable del color que se observa. Los grupos auxocromos son sustituyentes del cromóforo que alteran la longitud de onda, como grupos metilo, halógenos, grupos hidroxilo o amino. En la Tabla 1.1 se presenta la clasificación de los colorantes más importantes de acuerdo con su grupo cromóforo.

Tabla 1.1. Clasificación de los colorantes por su estructura química [7].

Grupo cromóforo	Estructura	Grupo cromóforo	Estructura
Nitro		Acridinas	
Nitroso		Quinoneiminas	

Azo		Indigoides	
Antraquinonas		Difenilmetanos	
Xantenos		Trifenilmetanos	
Cianinas			

1.2.2. Colorantes indigoides

Los colorantes indigoides representan una de las clases más conocidas de tintes orgánicos. Hace miles de años fue descubierta su extracción mediante un tratamiento de la planta *Indigofera tinctoria*, donde se extraía aproximadamente desde el año 3000 a.C. una tinta azul estable que se utilizó para teñir textiles como algodón, lana y lino. Un ejemplo de colorantes indigoides es el 6,6-dibromoindigo mejor conocido como “Purpura de Tiro”, el tinte se hizo famoso por los romanos ya que era tan caro que sólo los ricos podían comprar prendas teñidas con éste. En el período de 1700 a 1900, la producción del índigo natural se llevó a cabo a gran escala. La planta del índigo fue cultivada en enormes plantaciones, principalmente en la India y los países del sudeste de Asia y América [10].

Adolf von Baeyer descubrió la estructura química del índigo en 1883, habiendo ya preparado el primer índigo sintético a partir de la isatina en 1870; no obstante, fue hasta 1878 cuando von Baeyer lo sintetizó por primera vez a partir del ácido fenilacético, haciendo posible una síntesis completa del índigo [10].

El índigo es prácticamente insoluble en agua, ácidos diluidos y álcalis diluidos, pero ligeramente soluble en disolventes polares de alto punto de ebullición tales como anilina, nitrobenzeno, fenol, anhídrido ftálico y sulfóxido de dimetilo. Normalmente, se requiere una conjugación extensiva (por ejemplo, ftalocianinas) y/o varios grupos donadores y aceptores potentes (por ejemplo, colorantes azoicos y antraquinónicos) para producir colorantes azules; sin embargo, el índigo siempre ha causado fascinación por ser una molécula pequeña. [10]. Hoy en día el índigo es el azul utilizado casi exclusivamente para teñir vaqueros y chaquetas y se mantiene en alta estima ya que se desvanece para dar gradualmente tonos azules más pálidos.

Se han sintetizado gran cantidad de derivados del índigo mediante la adición de grupos funcionales, como el púrpura de tiro y el índigo carmín, estas sustituciones hacen que la molécula de colorante sea soluble en agua, lo que presentan una gran ventaja en la eliminación del uso de solventes ácidos o básicos durante el teñido.

1.2.2.1. Índigo carmín

Índigo Carmín (IC) (sal de sodio ácido 5,5'- índigo di sulfónico) o azul ácido 74 (AB74), es un sólido azul oscuro con una solubilidad de 10 g/L en agua (a 25°C) y peso molecular de 466.35 g/mol [11]. Su estructura química (Figura 1.1) presenta dos grupos importantes, NaSO₃ el cual le atribuye la propiedad de solubilidad en agua y el grupo cromóforo, un sistema conjugado de un doble enlace carbono-carbono reemplazado por dos grupos N-H y dos grupos C=O, lo que le da a el compuesto su color característico [12].

El índigo carmín es uno de los colorantes ácidos más antiguos que todavía están involucrados en muchos usos industriales, especialmente en el teñido de ropa (*blue jeans*), fibras de poliéster y otros teñidos azules. En adición, el índigo carmín es además empleado en las industrias de alimentos, cosméticos y en diagnósticos médicos [13].

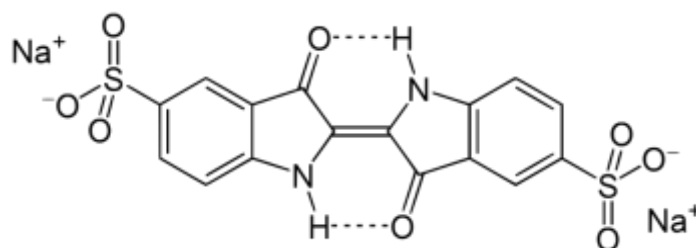


Figura 1.1. Estructura química del índigo carmín [14].

1.2.2.2. Impacto ambiental del índigo carmín

En adición a la contaminación en el ambiente que los colorantes pueden generar cuando estos son descargados en cuerpos de agua, el índigo carmín, constituye por su toxicidad, un riesgo potencial para los seres humanos. El colorante índigo carmín se considera como una clase indigoide altamente tóxica. El contacto de éste puede causar irritación en piel y ojos, daño permanente en la córnea y la conjuntiva, náuseas, vómito y diarrea [15]. Además, su consumo puede resultar fatal ya que es cancerígeno por naturaleza y puede producir toxicidad reproductiva, del desarrollo y neurológica, además de que puede conducir a tumores en el sitio de aplicación [16]. Cuando se administra por vía intravenosa para determinar la potencia del sistema colector urinario, se ha reportado que causa hipertensión de leve a severa y efectos cardiovasculares y respiratorios en pacientes [17]. Conjuntamente estudios han revelado que este colorante afecta la capacidad reproductiva en hombres al reducir inmediatamente la movilidad de los espermatozoides después de una exposición directa [18]. Las pruebas de toxicidad del colorante revelaron toxicidad a largo plazo en ratones y toxicidad a corto plazo en el cerdo [17].

1.3. Métodos de remoción de colorantes

El tratamiento de grandes volúmenes de efluentes implica procedimientos costosos por lo que las inversiones en tratamiento de aguas muchas veces son consideradas como una pérdida de capital monetario ya no forma parte de los insumos primarios. Sin embargo, el proceso de teñido textil en muchos países ha ido incluyendo los tratamientos de efluentes del proceso por la inclusión de límites máximos permisibles de color en el agua en la legislación de los países, debido a los problemas ambientales y a la salud que estos pueden llegar a causar. La viabilidad de muchas industrias de teñido textil está en peligro y el futuro de muchas de ellas depende de su habilidad para tratar los efluentes económicamente.

Los métodos de remoción de colorantes se pueden dividir en tres grandes grupos de acuerdo con el principio por el que actúan cada uno de ellos, estos son los tratamientos físicos, químicos y biológicos.

1.3.1. Tratamientos biológicos

La biorremediación es el proceso mediante el cual los organismos pueden degradar compuestos tóxicos a compuestos de toxicidad menor o cero toxicidad. Varios procesos alternativos basados en los principios de la biotecnología han sido estudiados para el tratamiento de efluentes de aguas residuales [4].

Varios microorganismos como hongos y bacterias han sido probados por su habilidad de remoción de color para efluentes textiles y de otras industrias. Particularmente para el colorante índigo carmín, *Phanerochaete chrysosporium* ha sido probada por su capacidad de decolorarlo y formar ácido isatín sulfónico [19]. A pesar de que los métodos biológicos son adecuados para algunos colorantes, algunos otros son recalcitrantes a las degradaciones biológicas, sumado a esto, los métodos biológicos requieren de un largo periodo de tiempo que puede tomar cerca de un año para la remediación de contaminación y el control estricto de los parámetros del medio como pH, temperatura y disponibilidad de nutrientes [4].

Otra opción de tratamientos biológicos es la producción y preparación de biocatalizadores o enzimas. Éstas son más fáciles de manejar, no obstante, ya que las enzimas no metabolizan los colorantes como lo hacen los organismos vivos, sino que solamente catalizan reacciones de transformación específicas, estas no pueden lograr por si solas la mineralización completa de los colorantes [4].

1.3.2. Tratamientos químicos

Los tratamientos químicos involucran la alteración de las propiedades químicas de los contaminantes y, por lo tanto, la conversión de estos mediante reacciones de oxidación o reducción.

Los tratamientos oxidativos son los más comúnmente utilizados para los procesos de decoloración debido a que requieren bajas cantidades de reactivos y cortos tiempos de reacción. En la oxidación, las moléculas de colorantes son oxidadas y descompuestas a moléculas de menor peso como aldehídos, carboxilatos, sulfatos y nitratos. Varios tipos de oxidantes como cloro, peróxido de hidrógeno, ozono y dióxido de cloro son utilizados para la remoción de color en las aguas residuales [4]. Existen también nuevas alternativas de tratamientos químicos como los procesos de oxidación avanzada (POA) que utilizan la

aplicación simultánea de más de un proceso oxidación; o los procesos de oxidación electroquímica.

La principal desventaja de los métodos químicos es la posible formación de compuestos tóxicos, como compuestos orgánicos clorados en el caso del uso de cloro como agente oxidante u otros compuestos derivados del contaminante principal; conjunto con el hecho de que no todos los colorantes muestran una buena eficiencia de remoción con la utilización de estos métodos [4]. Sumado a esto se encuentran los altos costos por adquisición de reactivos como el peróxido de hidrógeno u ozono, o de catalizadores utilizados en los POA.

1.3.3. Tratamientos físicos

Los tratamientos físicos son aquellos donde se aprovechan las propiedades físicas de los contaminantes y el medio donde se encuentran, como tamaño, densidad, conductividad, temperatura de ebullición o polaridad, para poder eliminar estos del entorno que se desea tratar. A diferencia de los métodos químicos o biológicos, los tratamientos físicos no alteran la composición química de los contaminantes, únicamente retiran estos del medio, evitando así la generación de subproductos.

Varias técnicas de separación incluyendo microfiltración, nano-filtración, ultrafiltración y osmosis inversa han sido aplicadas en la industria textil para la recuperación de agentes de diferentes tamaños de los efluentes textiles y algunos de estos métodos también han sido aplicados para la remoción de colorantes [20].

El intercambio iónico es otro de los tratamientos físicos que han sido aplicados para la remoción de color y otros compuestos orgánicos. La mayoría de los colorantes utilizados en la industria textil son aniónicos (como los ácidos, reactivos, directos y complejos metálicos) o catiónicos (por ejemplo, colorantes básicos), estos colorantes forman complejos con las resinas de intercambio iónico y forman grandes flóculos que pueden ser separados fácilmente por filtración. Ambos métodos anteriormente descritos tienen poca aplicabilidad para el tratamiento de efluentes industriales debido al alto costo de las membranas o resinas y a su corto tiempo de vida [4].

La adsorción es uno de los métodos físicos que más ha llamado la atención en tiempos recientes debido a que, comparada con otras técnicas, ha mostrado ventajas en términos de

simplicidad del diseño y operación, costos y efectividad. Los colorantes pueden ser removidos exitosamente de los efluentes mediante el uso de un adsorbente. En este sentido, los adsorbentes más comúnmente investigados para varios tipos de tratamientos de efluentes son los residuos de plantas y animales, conocidos como biomasa, que incluyen carbón vegetal, carbón activado y lodos activados; no obstante, existen también materiales inorgánicos que han sido utilizados como adsorbentes para la eliminación de colorantes como arcillas e hidróxidos metálicos [21].

1.4. Adsorción

La adsorción se refiere al proceso que se lleva a cabo en la superficie del sorbente. La sustancia que se deposita en la interfase se llama adsorbato, y la sustancia en cuya superficie se realiza la adsorción se llama adsorbente.

Existen bases suficientes como para suponer que el fenómeno de la adsorción se debe a la instauración del campo de fuerzas de la superficie del adsorbente, o, dicho de otras palabras, es originado por la existencia de un exceso de la energía libre de la superficie. En un cuerpo la energía libre de exceso en la superficie se debe a la diferencia de las propiedades termodinámicas de la superficie y de su malla cristalina. La superficie de un cuerpo sólido, a diferencia de la malla cristalina en el volumen, se caracteriza por la existencia de niveles insaturados de electrones. El grado relativo de instauración de la superficie determina el tipo de enlace que surge entre la partícula adsorbida y la superficie. Desde este punto de vista se diferencia dos tipos generales del fenómeno de la adsorción: adsorción física y adsorción química.

La adsorción física se refiere a aquella donde las moléculas están unidas a la superficie por fuerzas físicas (de dispersión), mientras la adsorción química es aquella donde las fuerzas de adsorción son de naturaleza química. El tipo de enlace que se presenta en la adsorción se determina no solo por el grado de instauración de la superficie, sino que también por las condiciones en que se efectúa el proceso de adsorción.

Existen una serie de criterios que permiten, en forma aproximada, establecer las particularidades y las diferencias entre la adsorción física y la química [22].

- **Características electrónicas del cuerpo sólido.** Durante la adsorción química es posible el paso directo de electrones de la molécula adsorbida al adsorbente y

viceversa, este paso de electrones trae consigo la variación de las características electrónicas del cuerpo sólido como, por ejemplo, la electro conductividad y la función de trabajo. Durante la adsorción física la interacción de las moléculas adsorbidas con los electrones del adsorbente es muy débil y las moléculas adsorbidas conservan su individualidad.

- **Cantidad de sustancia adsorbida.** Químicamente se puede adsorber una monocapa como máximo, en cambio físicamente puede existir más de una capa de adsorción.
- **El calor de adsorción** varía también entre la adsorción química y física. Para la adsorción física el calor de adsorción varía entre 1 y 8 kcal/mol, mientras que para la adsorción química varía entre 8 y 200 kcal/mol, calores de una reacción química propia.
- **Intervalo de temperatura.** La adsorción física se efectúa solo a temperaturas menores o cercanas al punto de ebullición del adsorbato, mientras la química se puede observar tanto a temperaturas bajas como altas.
- **Energía de activación de adsorción.** A semejanza de las reacciones químicas, la adsorción química se efectúa con una energía de activación bastante grande. La adsorción física no necesita de una energía de activación, por lo que es un proceso espontáneo.
- **Reversibilidad de la adsorción.** La adsorción física siempre es reversible, por lo que se establece un equilibrio $ADSORCIÓN \rightleftharpoons DESORCIÓN$. La quimisorción prácticamente es irreversible. En este caso la desorción es posible aumentando la temperatura. El adsorbato espontáneamente tiene a ocupar toda la superficie del adsorbente, pero contra esto se opone el proceso inverso: la desorción. Para cada concentración del adsorbato en la fase gaseosa o líquida existe un estado de equilibrio de adsorción.

Para determinar la cantidad de sustancia adsorbida es necesario encontrar experimentalmente la concentración del adsorbato en el recipiente o reactor donde se lleva a cabo la adsorción, antes y después del proceso. La cantidad de sustancia adsorbida se define como un exceso de moles sobre la capa superficie, relacionado a 1 cm^2 de la superficie o bien a 1 g de adsorbente, las unidades de la adsorción por lo tanto serían, mol/cm^2 o mol/g .

Existen tres métodos generales para la determinación experimental de la adsorción [22].

- Variación de la cantidad de sustancia adsorbida con la temperatura al permanecer constantes las presiones de equilibrio, o bien las concentraciones. A esta dependencia se le llama *Isóbara*.
- Variación de la presión de equilibrio o concentración, con la temperatura, cuando permanecen constantes las cantidades de la sustancia. A esta relación se le llama *Isósteras*.
- Variación de la cantidad de sustancia adsorbida de la presión de equilibrio o de la concentración a temperatura constante. A estas gráficas se les llama *Isotermas de Adsorción* y presentan mayor interés en los fenómenos de adsorción por lo que son las más estudiadas.

1.4.1. Materiales adsorbentes

Para que la cantidad de sustancia adsorbida sea grande, se utilizan cuerpos porosos con una gran área específica. El éxito del proceso depende en gran medida del comportamiento de equilibrio y cinética del sólido. Un buen sólido adsorbente es aquel que proporciona una buena capacidad de adsorción, así como una buena cinética. Para satisfacer estos dos requerimientos el sólido debe tener un área específica o volumen de poros razonablemente grande, así como una larga red de poros para el transporte de las moléculas en el interior [23].

1.4.1.1. Porosidad

La porosidad es la fracción del volumen de la partícula ocupada por los poros y se mide en porcentaje de volumen. El volumen poroso es el volumen de poros de la partícula por gramo de sólido. Según el tamaño de los poros considerados se habla de volumen de microporos, mesoporos o macroporos, y se mide generalmente en cm^3/g [24]. Los microporos son aquellos con un diámetro de poro menor a 2 nm, mientras que los macroporos son aquellos con un diámetro de poro mayor a 50 nm, siendo entonces los mesoporos aquellos que se encuentran en el medio, es decir, aquellos con un diámetro de poro entre 2 nm y 50 nm [25]. La distribución del tamaño de poro (porcentaje de volumen de poros

correspondiente a cada tamaño) proporciona una información detallada de la estructura porosa de la partícula.

Los poros de un sólido determinan sus propiedades texturales, las cuales se relacionan con la adsorptividad y determinan la superficie específica a lo largo del sistema poroso, facilitando la difusión y la adsorción.

1.4.1.2. Área específica

El área específica es la superficie total de la partícula, incluyendo la superficie externa y los poros por gramo de sólido y se mide generalmente de m^2/g . El área o superficie específica es una propiedad importante de los materiales debido a que es la parte de este que interacciona con sus alrededores, ya sea un gas, líquido u otro sólido. A medida que el tamaño de partícula disminuye, el área superficial por unidad de masas aumenta. La adición de porosidad, especialmente si se trata de poros muy pequeños hace que la superficie aumente mucho más. El área específica está relacionada con la velocidad de disolución de un sólido y con otros fenómenos como la actividad de un catalizador, las propiedades electrostáticas de materiales en polvo, adsorción y muchas otras propiedades que pueden influir en el procesado y comportamiento de polvos y sólidos porosos.

Por tanto, la medida del área específica es una de las más utilizadas para la caracterización de materiales porosos. Dado que ésta corresponde a la rugosidad del exterior de la partícula y a su interior poroso, la técnica más usada es la adsorción de gases. La tendencia de todas las superficies sólidas para atraer moléculas de gas circundantes da lugar al proceso denominado adsorción de gas, la monitorización de este proceso da lugar a una información muy útil sobre las características texturales de materiales sólidos [24].

1.4.2. Adsorbentes para índigo carmín

La adsorción ha sido ampliamente utilizada para la remoción del índigo carmín, además de que presenta ventajas en términos de costo inicial, flexibilidad y simplicidad de diseño; facilidad de operación y sensibilidad a los contaminantes tóxicos [13]. Por esto se han investigado diferentes materiales capaces de adsorber el índigo carmín con la finalidad de eliminarlo de las aguas residuales.

Los materiales adsorbentes para índigo carmín se pueden dividir en dos grandes grupos, los adsorbentes orgánicos y los inorgánicos. Entre los adsorbentes orgánicos el más utilizado es el carbón activado, el cual puede prepararse a partir de diversos tipos de materias primas, por lo general, se preparan a partir de residuos orgánicos como el pecíolo de palma, cascarás de higo, semillas de zapote blanco, tallos de brócoli, u otros residuos lignocelulósicos. De manera similar se han utilizado residuos orgánicos como quitina para la eliminación de IC en los efluentes de agua.

Los carbones activados a partir de residuos han mostrado una buena capacidad de adsorción para índigo carmín de hasta 6.6×10^{-4} mol/g para el carbón sintetizado a partir de tallo de brócoli. Sin embargo, a pesar de que las materias utilizadas para la síntesis de estos carbones son de bajo costo al ser residuos, la preparación de éstos involucra métodos de preparación complejos y costosos por la gran cantidad de químicos y energía requeridos [26]. Por otra parte, se ha obtenido quitina a partir de residuos de conchas de camarón la cual exhibió una capacidad de adsorción del índigo carmín de 1.24×10^{-5} mol/g; no obstante, al igual que el caso anterior su obtención involucra el uso de sustancias químicas que se traduce en costos mayores [27].

Por otro lado, los materiales inorgánicos que se han utilizado son principalmente zeolitas, sílices, e hidróxidos metálicos. Las zeolitas utilizadas se han sintetizado a partir de cenizas de cáscara de arroz y han mostrado una capacidad de adsorción de 7.2×10^{-7} mol/g; sin embargo, son necesarios más estudios para evaluar los riesgos que implica el uso de este residuo como adsorbente [28]. Dentro de las sílices que se han utilizado se encuentra la espuma de sílice mesocelulósica de aluminio (Al-MCF) la cual ha mostrado también ser efectiva en la remoción de índigo carmín en un tiempo de 30 minutos [29]. Pese a esto, la síntesis de estos materiales requiere de una gran cantidad de reactivos costosos y métodos de preparación complejos, lo que los limita de su aplicación a escala industrial.

Como una alternativa de materiales de bajo costo, se han utilizado hidróxidos de magnesio y calcio para la adsorción de índigo carmín, los cuales han mostrado una capacidad de adsorción de 0.0396 y 4.34 mol/g, respectivamente; utilizando una dosis de 40 mg de hidróxido de magnesio en 10 mL de agua y 0.1 g de hidróxido de calcio en 100 mL de solución [30, 31].

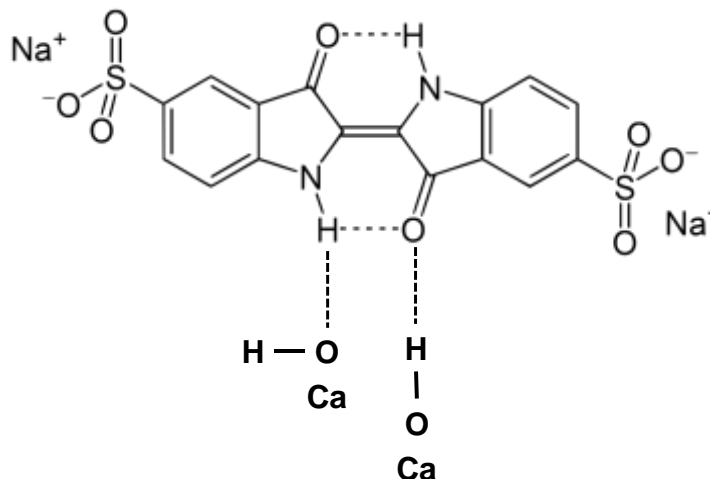


Figura 1.2. Mecanismo de decoloración presentado por Ramesh, T. N. [31].

El hidróxido de calcio exhibió la mejor capacidad de adsorción y comparado con otros adsorbentes representa un alto potencial para la remoción del índigo carmín. Ramesh y colaboradores estudiaron su aplicación como adsorbente para este colorante, donde se logró una capacidad de remoción del 97.3% de una solución de 50ppm de concentración de índigo carmín en un tiempo de contacto de 50 minutos, las condiciones óptimas de la adsorción se determinaron como 333 K y pH de 12 [31]. El mecanismo presentado por Ramesh explica que a un pH alcalino existe la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares entre el grupo carbonilo y amino en la molécula del índigo carmín, esto debilita los enlaces de estos grupos, dando así lugar a una adsorción por enlaces fuertes entre el grupo hidroxilo del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y los grupos amino y carbonilo de la molécula del colorante (Figura 1.2). Cabe señalar que el hidróxido de calcio fue utilizando como un reactivo grado analítico, por lo que una alternativa más viable es la utilización de este material obtenido de manera comercial, lo que representaría costos menores y una disponibilidad mayor.

El hidróxido de calcio es obtenido de manera comercial como cal hidratada, que resulta de la calcinación de la piedra caliza, proceso del que se obtiene la cal viva, la cual después de hidratarse se convierte en cal hidratada o también llamada cal apagada. La cal hidratada se utiliza en diversas industrias como la metalúrgica, la química, la alimentaria, papelería, cosmética y farmacéutica pero su uso más común es en la construcción.

En este trabajo se propuso el uso de cal hidratada comercial para la remoción del colorante índigo carmín en solución acuosa, la cual representaría un costo menor en

comparación con el hidróxido de calcio grado reactivo, por lo tanto, constituye una opción viable para evaluar como adsorbente del colorante índigo carmín.

Bibliografía del Capítulo 1

- [1] G. E. Moeller Cháves, «Evaluación de diferentes procesos de tratamiento para la remoción de colorantes sintéticos utilizados en la industria textil,» 2013. [En línea]. Available: <http://hdl.handle.net/20.500.12013/1382>.
- [2] CNA, Estadísticas del agua en México, 2016.
- [3] M. A. Pérez, «Degradación de los colorantes negro reactivo 5, rojo directo 28 y verde básico 4 en presencia de aditivos por ozono,» 2009. [En línea]. Available: <https://tesis.ipn.mx/jspui/bitstream/123456789/8990/1/DEGRCOLO.pdf>. [Último acceso: Enero 2018].
- [4] R. M. Christie, Environmental aspects of textil dyeing, Washington, DC: Woodhead publishing limited, 2007.
- [5] B. Ruma y R. Samit Kumar, «Enhanced adsorption of synthetic dyes from aqueous solution by a semi-interpenetrating network hydrogel based on starch,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, pp. 3714-3725, 2014.
- [6] A. Sanz Tejedor, «La industria de los colorantes y pigmentos,» Escuela de ingenierías industriales, [En línea]. Available: <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-11.php>. [Último acceso: Enero 2018].
- [7] H. A. Erkurt, Biodegradation of Azo Dyes, Springer, 2010.
- [8] P. F. Gordon y P. Gregory, Organic Chemistry in Colour, Berlin: Springer-Verlag, 1983.
- [9] A. Anam, A. R. Abdul Aziz y A. W. D. Wan Mohd, «Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 87, pp. 826-838, 2015.
- [10] K. Hunger, Industrial Dyes, Germany: Wiley-VCH, 2003.
- [11] SIGMA-ALDRICH, «Catalogo,» 2017. [En línea]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/indigocarmine4663586022011?lang=es®ion=MX>. [Último acceso: Noviembre 2017].

- [12] P. C. Genázio Pereira, R. V. Reimão, T. Pavesi, E. M. Saggiaro, J. C. Moreira y F. Veríssimo Correia, «Lethal and sub-lethal evaluation of Indigo Carmine dye and byproducts after TiO₂ photocatalysis in the immune system of *Eisenia andrei* earthworms,» *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 143, pp. 275-282, 2017.
- [13] M. A. Ahmed, A. A. brick y A. A. Mohamed, «An efficient adsorption of indigo carmine dye from aqueous solution on mesoporous Mg/Fe layered double hydroxide nanoparticles prepared by controlled sol-gel route,» *Chemosphere*, vol. 174, pp. 280-288, 2017.
- [14] T. N. Ramesh, . A. Ashwini y D. V. Kirana, «Removal of Alizarin Red Dye Using Calcium Hydroxide as a Low-cost Adsorbent,» *Journal of Applied Chemical Research*, vol. 10, pp. 35-47, 2016.
- [15] A. Kesraoui, T. Selmi, M. Seffen y F. Brouers, «Influence of alternating current on the adsorption of indigo carmine,» *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 24, pp. 9940-9950, 2017.
- [16] S. Sood, S. Kumar, A. Umar, A. Kaur, S. K. Mehta y S. K. Kansal, «TiO₂ quantum dots for the photocatalytic degradation of indigo carmine dye,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 650, pp. 193-198, 2015.
- [17] A. Mittal, J. Mittal y L. Kurup, «Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 137, pp. 591-602, 2006.
- [18] I. Maghri, A. Kenz, M. Elkouali, O. Tanane y M. Talbi, «Textile Dyes removal from industrial waste water by *mytilus edulis* shells,» *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 3, pp. 121-136, 2012.
- [19] E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer y D. Robert, *Environmental chemistry*, Berlin: Springer, 2005.
- [20] V. Buscio, M. Crespi y B. Gutierrez, «Sustainable dyeing of denim using indigo dye recovered with polyvinylidene difluoride ultrafiltration membranes,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 91, pp. 201-207, 2015.

- [21] J. Zhigang, L. Ziyu, N. Tao y L. Shengbiao, «Adsorption of low-cost absorption materials based on biomass (*Cortaderia selloana* flower spikes) for dye removal: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 229, pp. 285-292, 2017.
- [22] G. Aguilar, Adsorción y catálisis, México: Universidad Autónoma de Puebla, 1985.
- [23] D. Duong, Adsorption analysis: equilibria and kinetics, London: Imperial College Press, 1998.
- [24] J. F. Izquierdo, F. Cunill, M. Tejero y C. Fité, Cinética de las reacciones químicas, Barcelona: Edicions Universitat de Barcelona, 2004.
- [25] IUPAC, Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units - Appendix II. Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Part II: Heterogeneous Catalysis, 1976.
- [26] A. A. Pelaez Cid, A. M. Herrera Gonzalez, M. Salazar Villanueva y A. Bautista Hernandez, «Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization,» *Journal of Environmental Management*, vol. 181, pp. 269-278, 2016.
- [27] A. G. Prado, J. D. Torres, E. A. Faria y S. C. Dias, «Comparative adsorption studies of indigo carmine dye on chitin and chitosan,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 277, pp. 43-47, 2004.
- [28] T. E. de Carvalho, D. A. Fungaro, C. P. Magdalena y P. Cunico, «Adsorption of indigo carmine from aqueous solution using coal fly,» *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 289, pp. 617-626, 2011.
- [29] S. Hashemian, B. Sadeghi y M. Mengeli, «Hydrothermal synthesis of nano cavities of Al-MCF for adsorption of indigo carmine from aqueous solution,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 21, pp. 423-427, 2015.
- [30] T. N. Ramesh y V. P. Sreenivasa, «Removal of Indigo Carmine Dye from Aqueous Solution Using Magnesium Hydroxide as an Adsorbent,» *Journal of Materials*, 2015.

- [31] T. N. Ramesh, D. V. Kirana, A. Ashwini y T. R. Manasa, «Calcium hydroxide as low cost adsorbent for the effective removal of indigo carmine dye in water,» *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 21, pp. 165-171, 2015.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

En el siguiente capítulo se expone la metodología ocupada para la evaluación del uso de la cal hidratada comercial como adsorbente para índigo carmín.

En la primera sección se describen los materiales utilizados y la preparación de éstos. Enseguida, se presentan las condiciones empleadas para cada técnica de caracterización a la que se sometió el material. El material fue estudiado mediante a análisis termogravimétrico, difracción de rayos X, determinación del área específica mediante la técnica adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C y por último microscopía electrónica de barrido.

Además, se detalla la metodología utilizada en las pruebas de adsorción con cal hidratada y con los materiales que la componen (hidróxido de calcio y carbonato de calcio). Asimismo, se presentan las condiciones para la prueba de decoloración de la solución índigo carmín por efecto del pH. Por último, se describen las condiciones a las cuales se analizaron los sobre-nadantes de las pruebas tanto de adsorción como de pH por espectrofotometría UV-Visible.

2.1. Reactivos y materiales

La cal hidratada comercial (CHC) fue obtenida de Caleras Bertrán S.A. de C.V. ubicada en el municipio de Tepeaca, Puebla y se utilizó como fue recibida, es decir, sin ninguna purificación ni tratamiento adicional.

El índigo carmín (85%) y el hidróxido de sodio (97%) fueron obtenidos de Sigma Aldrich y química Meyer, respectivamente. Ambos se utilizaron sin purificación alguna.

En el análisis por difracción de rayos X de la cal hidratada se encontraron las fases de hidróxido de calcio (Portlandita) y carbonato de calcio (Calcita) los cuales se caracterizaron y se probaron como adsorbentes por separado (Véase sección 3.1.2.1). El carbonato de calcio (97%) fue obtenido de Química Meyer y utilizado sin purificación.

2.1.1. Preparación de hidróxido de calcio

El hidróxido de calcio empleado se sintetizó a partir de cal hidratada comercial. Se calcinaron 10.6 gramos de muestra de cal hidratada a una temperatura de 780°C determinada por el análisis termogravimétrico de la cal hidratada (Véase sección 3.1.1). El material resultante fue hidratado a temperatura ambiente con agua decarbonatada durante 1 hora en agitación vigorosa y bajo atmósfera inerte de nitrógeno (Figura 2.1). Consecutivamente la

solución fue filtrada y la pasta obtenida fue secada a 120 °C durante 20 minutos [1]. El material obtenido fue molido y tamizado a un tamaño de partícula entre 177-250 micrones.

2.1.2. Preparación de agua decarbonatada

El agua decarbonatada utilizada fue preparada a partir de agua desionizada en un sistema de reflujo a temperatura de ebullición del agua, con purga de nitrógeno y agitación constante durante 2 horas (Figura 2.2).

2.1.3. Preparación de soluciones de índigo carmín

Se preparó una solución madre de índigo carmín de 50 ppm disolviendo 25 mg de índigo carmín en 500 mL de agua decarbonatada. Se preparó una serie de soluciones para elaborar las curvas de calibración con concentraciones de 1, 3, 5, 10, 20, 30, 40 y 50 ppm transfiriendo 0.2, 0.6, 1.5, 1, 2, 4, 6 y 8 mL respectivamente de la solución madre y aforando a 10 mL con agua decarbonatada.



Figura 2.1. Preparación de hidróxido de calcio.

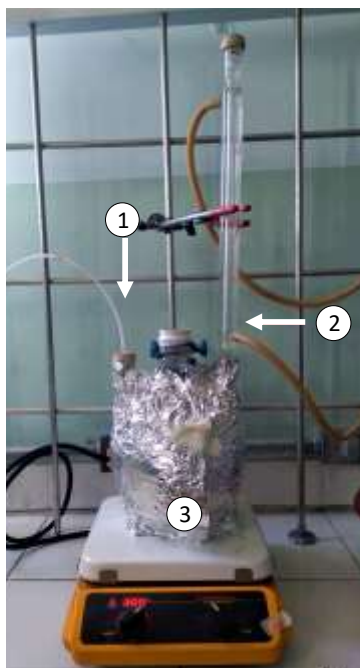


Figura 2.2. Sistema para decarbonatación de agua desionizada. 1) Entrada de flujo de nitrógeno, 2) Tubo refrigerante para reflujo y 3) Agua desionizada en ebullición.

2.2. Caracterización de materiales

La cal hidratada comercial, el hidróxido de calcio y el carbonato de calcio fueron caracterizados mediante análisis termogravimétrico, análisis de difracción de rayos X, por adsorción desorción de N_2 a -196°C y microscopía electrónica de barrido, respectivamente.

2.2.1. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de la cal hidratada comercial se llevó a cabo en un *TGA i 1000* (Figura 2.3), el cual se operó bajo un flujo de nitrógeno de $20\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, desde una temperatura de 25 a $900\text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de calentamiento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$.



Figura 2.3. Equipo utilizado para el análisis termogravimétrico.

2.2.2. Análisis de difracción de rayos X

El patrón de difracción de rayos X de la cal hidratada, el hidróxido de calcio y el carbonato de calcio se midió en un difractómetro *D8 Bruker Discover* (Figura 2.4), con una longitud de onda de 1.5406 Å. La determinación de las muestras se llevó a cabo de 5° a 70° de 2-theta, con un tamaño de paso de 0.04° y un tiempo de paso de 0.5 segundos.

El porcentaje relativo de las fases cristalinas presentes en las muestras se estimó a partir de las áreas bajo la curva de los picos de difracción más intensos de cada fase bajo la suposición de que la absorción de rayos X de cada muestra es aproximadamente igual [2].

2.2.3. Microscopía electrónica de barrido

La forma y aglomeración de las partículas de la cal hidratada comercial, del hidróxido de calcio sintetizado y el carbonato de calcio comercial se analizó por microscopía electrónica de barrido con electrones secundarios con un microscopio de electrones *JSM-6610* a 20 kV. Los polvos de las muestras se adhirieron a una cinta de carbón y se recubrieron con oro para mejorar la conductividad de estas.

2.2.4. Adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C

La determinación del área específica se realizó mediante la técnica de adsorción y desorción de nitrógeno a -196°C con ayuda en un equipo *ChemiSorb 2750 Micromeritics* (Figura 2.5).

Se utilizaron aproximadamente 0.4, 0.3 y 0.9 g para el ensayo con cal hidratada, hidróxido de calcio y carbonato de calcio, respectivamente.



Figura 2.4. Equipo de difracción de rayos X utilizado.



Figura 2.5. Equipo utilizado para la determinación del área específica.

2.3. Pruebas de adsorción

La evaluación de la adsorción de índigo carmín se realizó con los tres materiales por separado (CHC , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaCO_3). Las pruebas de adsorción se realizaron de acuerdo con la metodología presentada por Ramesh, T. N. con una solución de 50 ppm de IC y una dosis de adsorbente de 0.01 g de cal hidratada comercial en 10 mL de solución [3]. La solución se

mantuvo en agitación constante y una temperatura de 20°C en un reactor cubierto para evitar la foto-degradación del colorante (Figura 2.6 A) [4]. La temperatura se mantuvo constante con la ayuda de un recirculador *SEV-PRENDO FC10* (Figura 2.6 B). Los materiales fueron secados previamente a una temperatura de 120°C durante 2 horas para eliminar el agua fisisorbida de acuerdo con los resultados del análisis termogravimétrico (Véase sección 3.1.1).

Las pruebas de adsorción se realizaron por lotes separados para observar la decoloración a diferentes tiempos (2, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 y 240 minutos) mediante espectrofotometría UV-Visible. Todas las pruebas se realizaron por duplicado.

Las muestras se centrifugaron en una centrifuga *ELECTROQUIM* a 2500 rpm durante 30 segundos para sedimentar el sólido. El sobre-nadante se analizó a la longitud de onda de máxima absorbancia del índigo carmín en un espectrofotómetro UV-Visible *Perkin Elmer Lambda 25* (Figura 2.7).

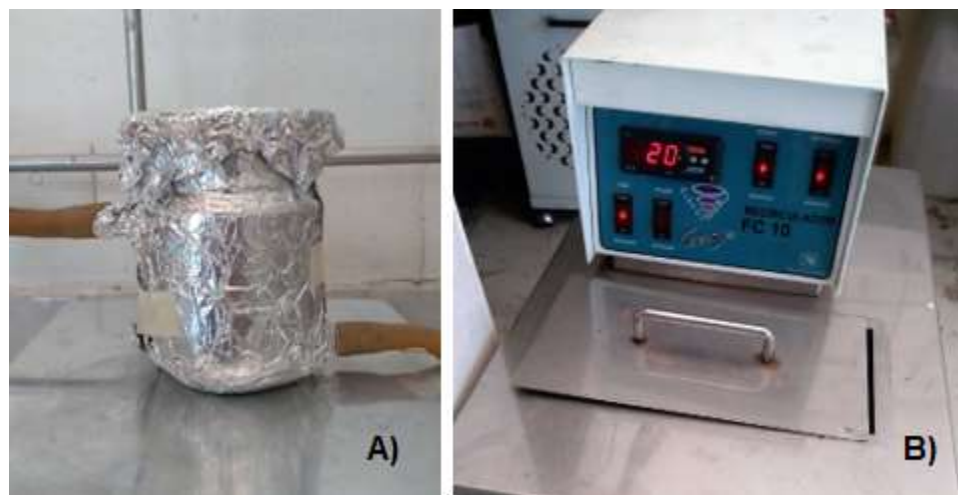


Figura 2.6. (A) Reactor enchaquetado y cubierto utilizado para las pruebas de adsorción, (B) Recirculador utilizado para mantener la temperatura en el reactor.

2.3.1. Evaluación del efecto del pH

Se determinó el pH de la solución inicial de IC y durante las pruebas de adsorción a diferentes tiempos (2, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 y 240 minutos) con una pluma de pH *Sper Scientific 850051*.

Posteriormente se realizó una curva de valoración de pH para determinar la cantidad de NaOH 0.1 M necesaria para ajustar a la solución de índigo carmín de 50 ppm al pH al que se llevó a cabo la adsorción, esta solución con ajuste de pH se mantuvo en un reactor cubierto a temperatura de 20°C y agitación constante para la evaluación de la decoloración a diferentes tiempos (2, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 y 240 minutos) por efecto del pH mediante espectrofotometría UV-Visible.



Figura 2.7. Espectrofotómetro *Perkin Elmer Lambda 25* utilizado para medición de las muestras por espectrofotometría UV-Visible.

2.3.2. Análisis por espectrofotometría UV-visible

Tanto en las pruebas de adsorción como en las pruebas de pH se determinó la disminución de la concentración del colorante índigo carmín en la solución mediante espectrofotometría UV-Visible a la longitud de onda de máxima absorbancia, la cual se determinó experimentalmente. Para esto se realizaron 2 curvas de calibración a concentraciones conocidas, una curva para concentraciones de 1-10 ppm y otra a concentraciones de 10-50 ppm.

El porcentaje de remoción de color (%R) en las pruebas de adsorción y de pH fue calculado con la fórmula 1. Donde A_0 representa la absorbancia de la solución IC a 50 ppm

y A la absorbancia al final de cada prueba, o bien C_0 y C en ppm son las concentraciones iniciales y finales respectivamente [5].

$$\%R = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \times 100 = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Para estudiar los posibles cambios que puede sufrir la molécula original del índigo carmín se realizó un barrido desde una longitud de onda de 200 a 700 nm de los sobrenadantes obtenidos después de la adsorción utilizando el material que presentó mejores resultados y de las pruebas de pH a los 5, 30, 60, 120, 180 y 240 minutos, se usó como referencia la solución de índigo carmín a 50 ppm para realizar una comparación entre los espectros.

Bibliografía del Capítulo 2

- [1] M. d. L. Ruiz Peralta, . M. Sánchez Cantú, E. Puente López, E. Rubio Rosas y F. Tzompantzi, «Evaluation of calcium oxide in Rhodamine 6G photodegradation,» *Catalysis Today*, vol. 305, pp. 75-81, 2018.
- [2] H. P. Klug y L. E. Alexander, X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, 2a ed., United States: Wiley Interscience, 1974.
- [3] T. N. Ramesh, D. V. Kira, A. Ashwini y T. R. Manasa, «Calcium hydroxide as low cost adsorbent for the effective removal of indigo carmine dye in water,» *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 21, pp. 165-171, 2015.
- [4] R. E. Palma Goyes, J. Silva Agredo, J. Vazquez Arenas, I. Romero Ibarra y R. A. Torres Palma, «The effect of different operational parameters on the electrooxidation of Indigo Carmine on Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₃,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, pp. 3010-3017, 2018.
- [5] A. Lelong, A. Sakli, A. Zeinert y M. Lejeune, «Carbon copper thin films for discoloration of indigo carmine,» *Vacuum*, vol. 148, pp. 136-139, 2018.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

En el presente capítulo se exponen los resultados hallados siguiendo la metodología presentada en el capítulo 2. En primer lugar, se exhiben los resultados de la caracterización de la cal hidratada comercial, el hidróxido de calcio sintetizado y el carbonato de calcio.

A su vez, se presentan los resultados de decoloración de índigo carmín hallados al realizar las pruebas de adsorción con los tres materiales antes mencionados y con las pruebas de ajuste de pH con hidróxido de sodio.

Adicionalmente, se muestran y discuten los resultados del análisis por espectrofotometría UV-Visible de los sobre-nadantes de las pruebas de adsorción con hidróxido de calcio y de las soluciones resultantes de la prueba de ajuste de pH. Finalmente, se propone el mecanismo de decoloración de índigo carmín en presencia de hidróxido de calcio.

3.1. Caracterización de materiales

3.1.1. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de la cal hidratada se utilizó para verificar su descomposición térmica. Los resultados del termograma se utilizaron para conocer la temperatura de secado del material, para limpiar su superficie antes de que fuera evaluado como adsorbente del colorante índigo carmín. De igual manera, se utilizaron los resultados de este análisis para conocer la temperatura de calcinación para obtener óxido de calcio y realizar la síntesis del hidróxido de calcio puro. Los resultados se muestran en la Figura 3.1. De la primera derivada del termograma se identificaron tres transiciones térmicas, la primera hasta aproximadamente 360°C correspondiente a la pérdida de peso hasta el punto donde se logra una estabilidad relativa, el segundo intervalo se estableció de 360°C a 520°C y el tercer intervalo de 520°C a 780°C.

En la primera transición térmica el porcentaje perdido fue de 0.54% que se atribuye a el agua fisisorbida en la muestra, en la segunda transición térmica se perdió un 18.82% mientras en la tercera la pérdida fue de 6.04%, estos porcentajes se atribuyen a la deshidroxilación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y a la decarbonatación del CaCO_3 y a la completa deshidroxilación del hidróxido de calcio, respectivamente [1].

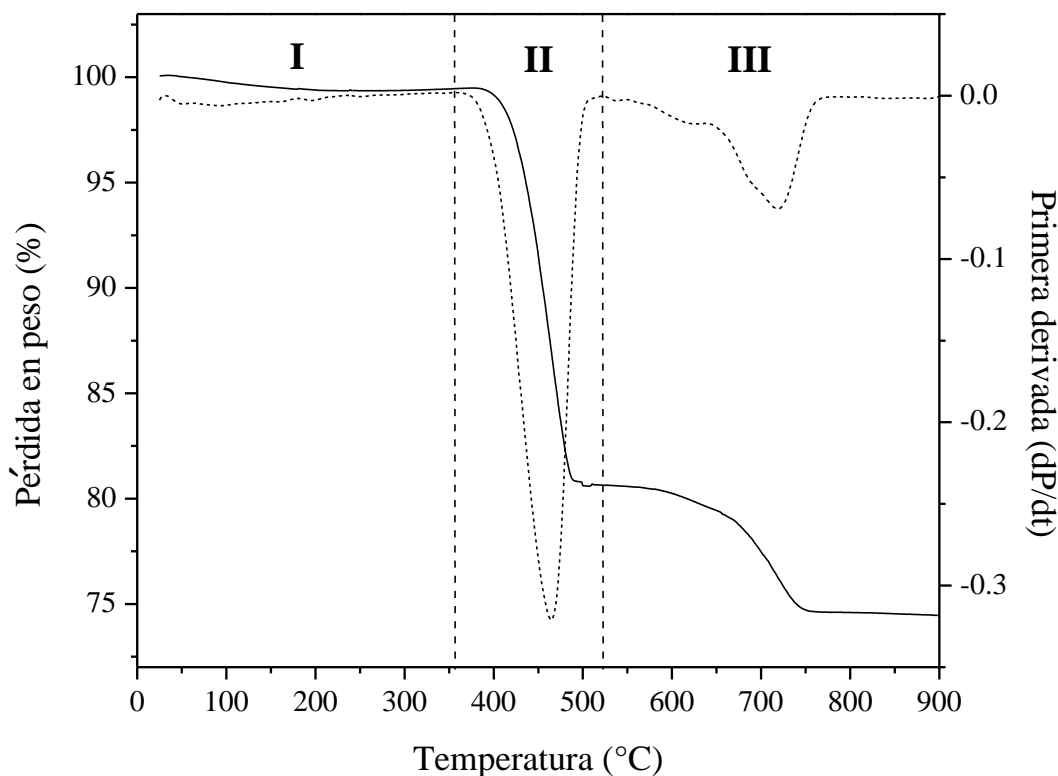


Figura 3.1. Análisis termogravimétrico de la cal hidratada.

3.1.2. Análisis por difracción de rayos-X

3.1.2.1 Cal hidratada

El análisis por difracción de rayos X de la cal hidratada comercial se utilizó para la identificación de la pureza del material mediante la identificación de la fase o fases cristalinas presentes en ésta. La identificación de las fases cristalinas se realizó con la ayuda de las fichas del JCPDS (*The Joint Committee on Powder Diffraction Standard*) de la librería *PCPDFWIN*.

El difractograma obtenido de la cal hidratada se presenta en la Figura 3.2, junto con la identificación de las fases presentes. Se identificaron dos fases cristalinas, hidróxido de calcio en su fase Portlandita y carbonato de calcio en su fase Calcita. Para la identificación de las fases se utilizaron las fichas de la Portlandita y Calcita mostradas en las Figuras 3.3 y 3.4 correspondientemente.

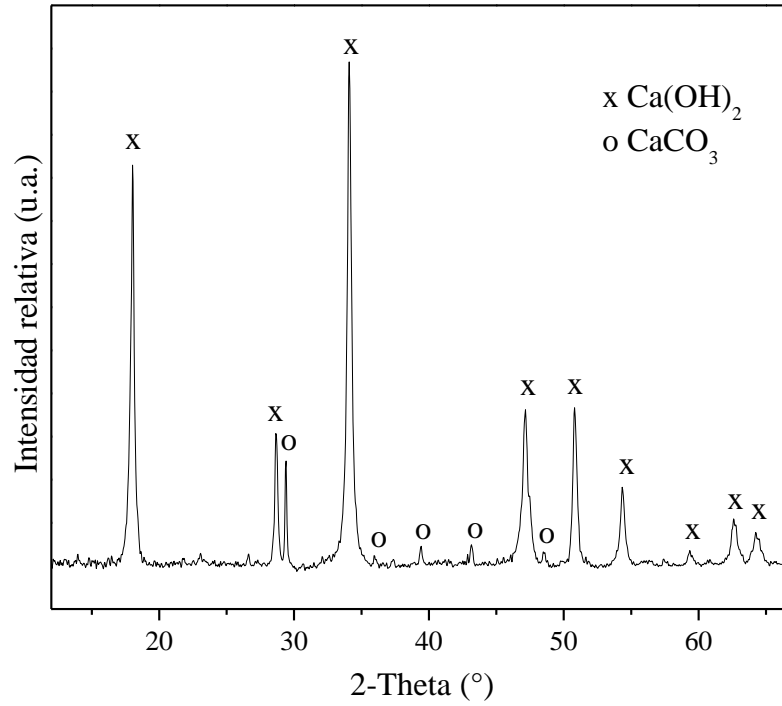


Figura 3.2. Difractograma de la cal hidratada comercial.

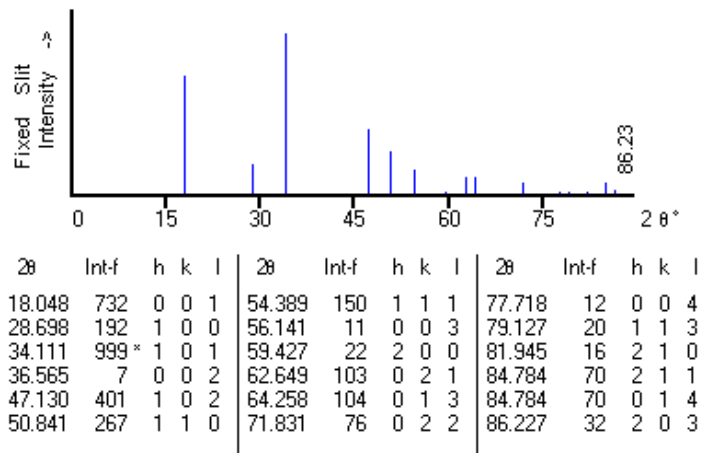


Figura 3.3. Ficha PDF # 87-0673 correspondiente a la fase Portlandita del hidróxido de calcio.

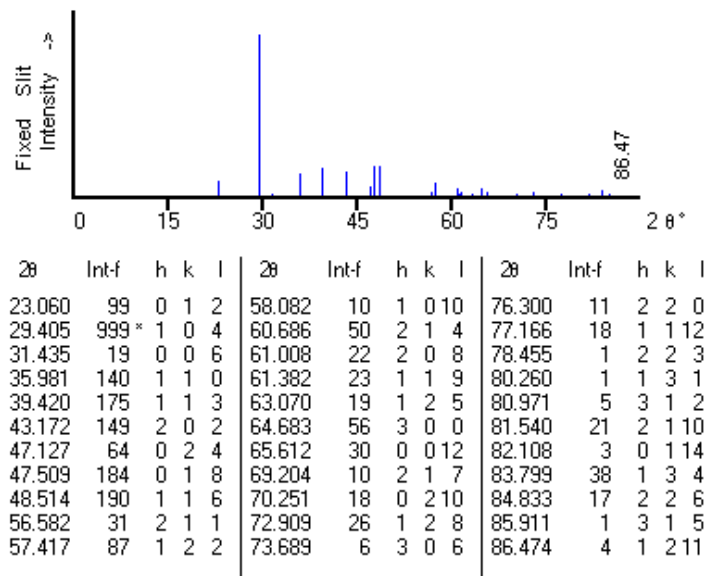


Figura 3.4. Ficha PDF # 88-1807 correspondiente a la fase Calcita del carbonato de calcio.

Basado el hecho de que la intensidad de un patrón de difracción de una fase en particular en una mezcla de fases depende de la concentración de esa fase en la mezcla [2], se calcularon los porcentajes relativos de cada fase con ayuda del software *PeakFit* como se muestra en la Figura 3.5. Se utilizó la señal de mayor intensidad tanto del hidróxido como del carbonato de calcio, que corresponden a los planos cristalinos (101) y (104) respectivamente.

Se encontró que la fase principal de la cal hidratada comercial es el hidróxido de calcio con un porcentaje de 92.3%, mientras que se obtuvo un porcentaje de solamente 7.7% de carbonato de calcio. Se sabe que la cal hidratada comercial se compone principalmente de hidróxido de calcio; sin embargo, ésta puede contener pequeñas cantidades de carbonato de calcio al contaminarse durante su producción o en el transporte o almacenamiento del producto con la piedra caliza (CaCO_3) o el CO_2 presente en la atmósfera [3].

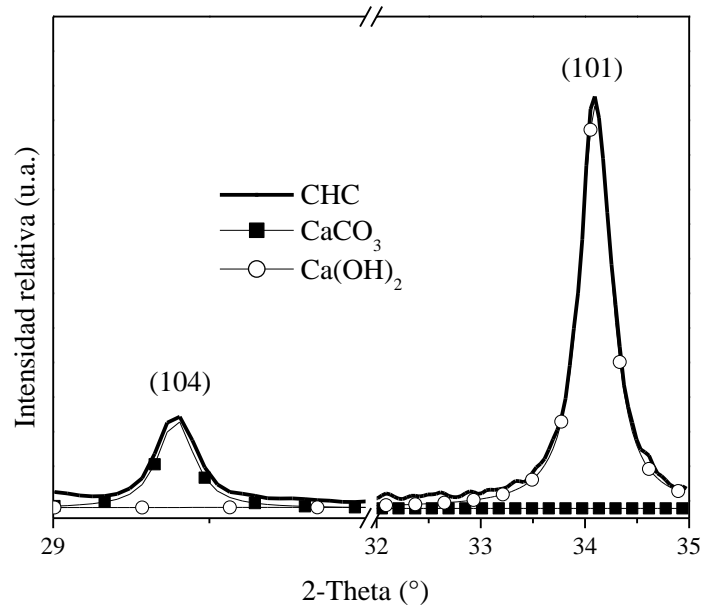


Figura 3.5. Cálculo de porcentajes relativos a partir de las señales más intensas del hidróxido y carbonato de calcio del análisis de difracción de rayos X de la cal hidratada comercial (CHC).

Ya que ambas fases cristalinas encontradas en la cal hidratada pueden contribuir a la adsorción del índigo carmín, se realizaron pruebas de adsorción por separado para hidróxido de calcio y carbonato de calcio para poder determinar la fase a la que se le pudiera atribuir la adsorción del colorante. Ambos materiales utilizados para las pruebas de adsorción fueron caracterizados individualmente por análisis de difracción de rayos X, adsorción-desorción de nitrógeno y microscopía electrónica de barrido, para determinar su pureza, su área específica y forma de partícula, respectivamente.

3.1.2.2. Hidróxido de calcio

El hidróxido de calcio sintetizado se analizó por difracción de rayos X para corroborar la formación de éste y determinar su pureza. El difractograma obtenido se muestra en la Figura 3.6. Se determinó que las reflexiones pertenecen solamente a aquellas correspondientes a la fase cristalina Portlandita del $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

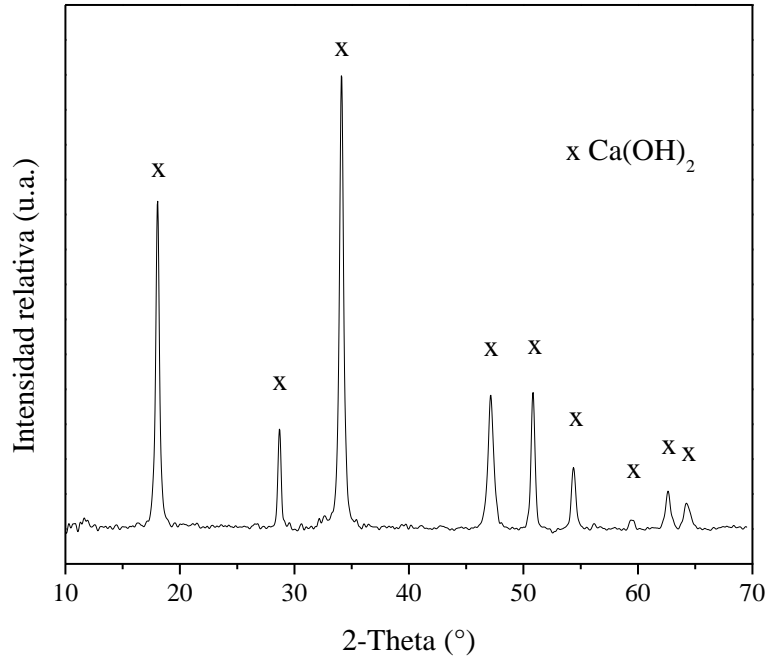


Figura 3.6. Análisis por difracción de rayos X del hidróxido de calcio sintetizado.

3.1.2.3 Carbonato de calcio

El análisis por difracción de rayos X del carbonato de calcio comercial se presenta en la Figura 3.7. Se observa en su mayoría la fase Calcita del carbonato de calcio y una pequeña cantidad de hidróxido de calcio en fase Portlandita.

El porcentaje relativo de hidróxido de calcio y carbonato de calcio presentes en la muestra se calculó utilizando las reflexiones (101) y (104) como se muestra en la Figura 3.8. Se determinó el porcentaje relativo presente de hidróxido de calcio como 3.2%, mientras que el resto corresponde a carbonato de calcio. La presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se puede deber a que el precursor pudo haber sido este material, el cual no reaccionó por completo durante la síntesis, permaneciendo una pequeña cantidad de éste durante la formación del CaCO_3 [4], o a que el carbonato de calcio se puede hidratar fácilmente en la superficie formando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durante su almacenamiento [5].

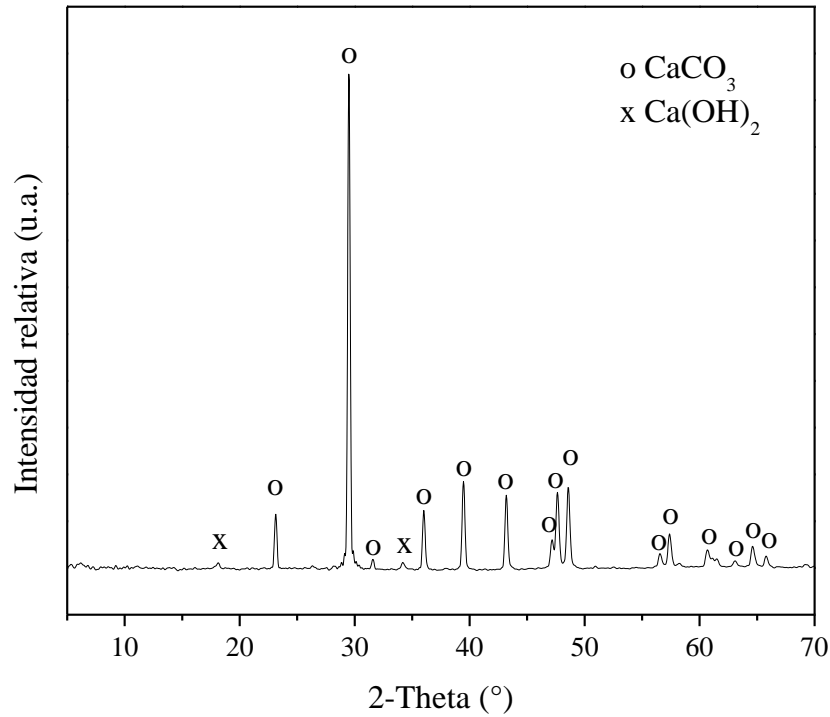


Figura 3.7. Análisis por difracción de rayos X del carbonato de calcio utilizado para la prueba de adsorción.

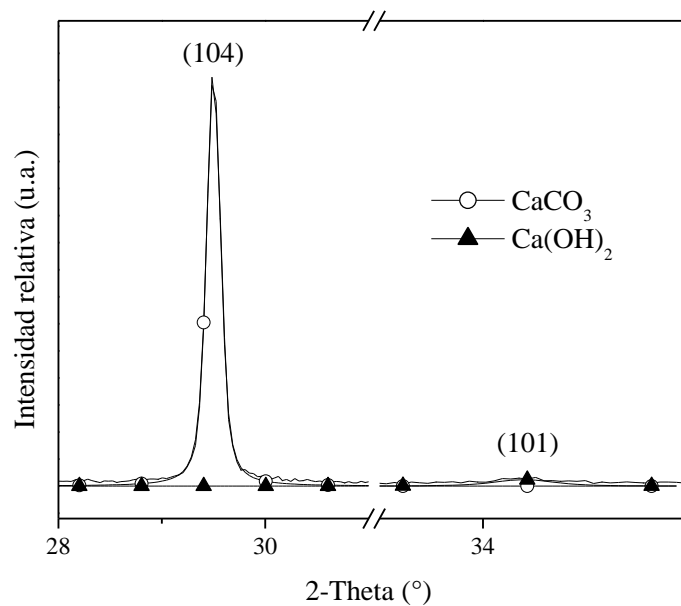


Figura 3.8. Cálculo de porcentajes relativos a partir de las señales más intensas del hidróxido y carbonato de calcio del análisis de difracción de rayos X del carbonato de calcio.

3.1.3. Microscopía electrónica de barrido

En la figura 3.9 se muestran las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de la cal hidratada comercial, el hidróxido de calcio sintetizado y el carbonato de calcio comercial con una amplificación de 2000x y 5000x cada uno.

En la figura 3.9 a) y b) se presentan las micrografías del análisis SEM de la cal hidratada comercial donde pueden apreciar algunas láminas polimorfas de las partículas de la Portlandita mezcladas con aglomerados no definidos y algunas morfologías romboédricas correspondiente a la fase calcita del carbonato de calcio [6]. Por otra parte, en la Figura 3.9 c) y d) se muestran las micrografías del hidróxido de calcio sintetizado donde se observan aglomerados de partículas polimorfas.

En la Figura 3.9 e) y f) se pueden observar las micrografías del carbonato de calcio la formación de partículas romboédricas correspondientes a la fase calcita y otras en forma de roseta que corresponden a la fase Aragonita del carbonato de calcio [7].

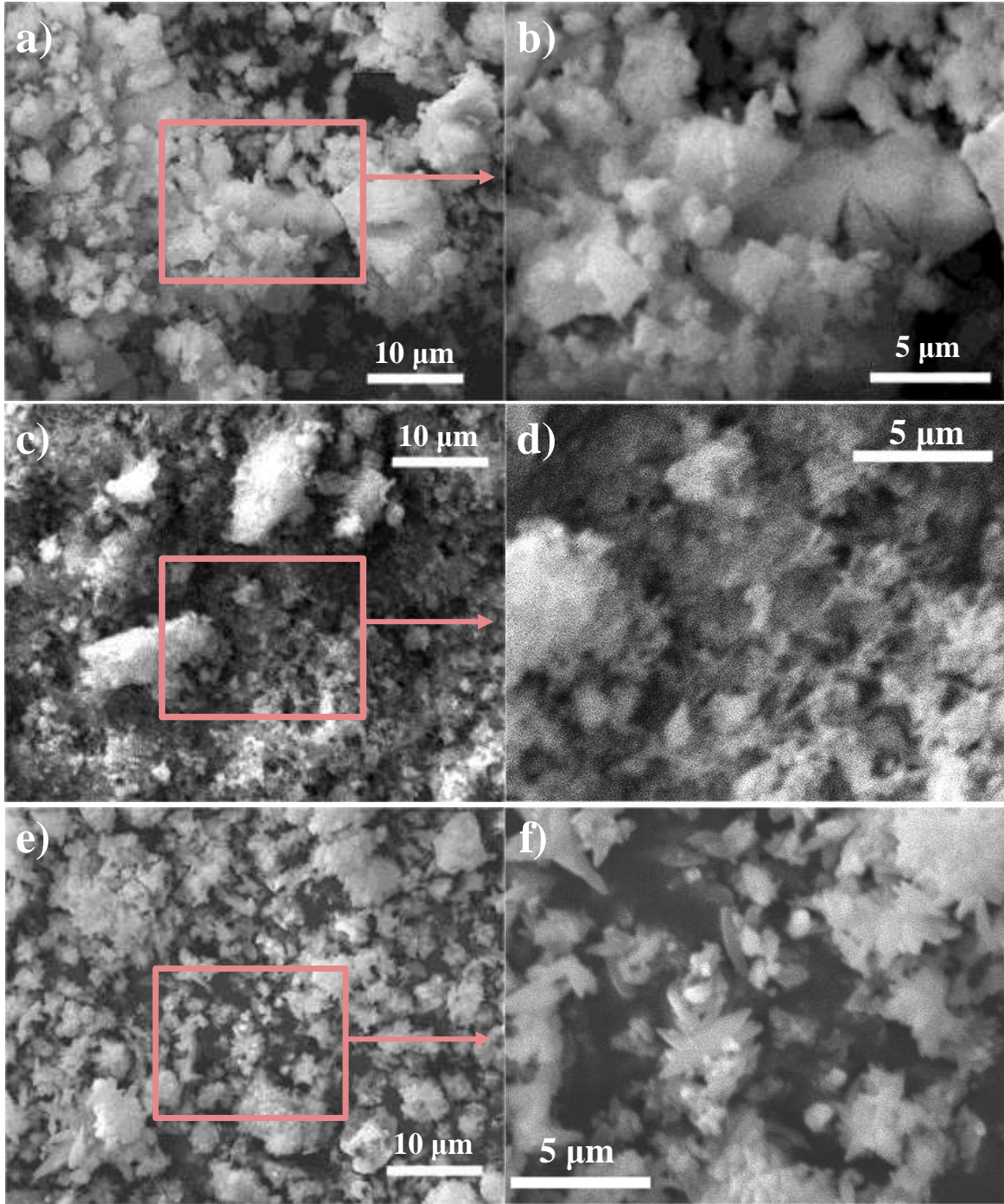


Figura 3.9. Micrografías de la cal hidratada comercial 2000x (a) y 5000x (b); hidróxido de calcio sintetizado 2000x (c) y 5000x (d); y carbonato de calcio comercial a 2000x (e) y 5000x (f).

3.1.4. Adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C

La determinación de las áreas específicas de la cal hidratada, hidróxido de calcio y carbonato de calcio se muestran en la Tabla 3.1. Se puede observar que el material con mayor área específica es el hidróxido de calcio sintetizado.

Las áreas específicas del hidróxido de calcio varían entre 20.13 y 47.65 m^2g^{-1} dependiendo del método de preparación, por lo que se puede considerar que el hidróxido de calcio sintetizado posee un área específica relativamente grande de acuerdo con lo reportado en trabajos anteriores [8]. Por otra parte, el carbonato de calcio comercial mostró áreas específicas muy bajas, las áreas para este material están reportadas entre 3.82 y 29.62 m^2g^{-1} dependiendo del método de síntesis lo que coincide con los resultados obtenidos [9]. La cal hidratada comercial mostró un área superficial baja en comparación con el hidróxido de calcio sintetizado, esto puede deberse al método de síntesis de ésta.

A pesar de lo anterior, ninguno de los tres materiales utilizados presenta un área específica grande en comparación con materiales adsorbentes anteriormente utilizados para remover el colorante índigo carmín [10, 11].

Tabla 3.1. Áreas específicas determinadas para cal hidratada, hidróxido de calcio y carbonato de calcio.

Muestra	Área específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Cal hidratada	7.9
Hidróxido de calcio	45.2
Carbonato de calcio	4.2

3.2. Empleo de cal hidratada comercial como adsorbente para índigo carmín

3.2.1. Caracterización del colorante índigo carmín

Se realizó un barrido al colorante en solución de 50 ppm para determinar la longitud de onda de máxima absorbancia. Se encontró la banda de máxima intensidad en la región del visible a 611 nm con una absorbancia de 2.1901 como se muestra en la Figura 3.10. Esta cresta se atribuye al enlace C=C del grupo cromóforo del índigo carmín relacionado con la transición del orbital π no enlazante al orbital π anti enlazante [12]. Las bandas encontradas a los 286 y 253 nm se atribuyen a la transición electrónica orbital n no enlazante hacia el

orbital π^* anti enlazante del sistema indolín con los grupos sustituyentes C=O y NaSO_3^- [13, 14]. El valor de 611 nm fue utilizado para determinar la absorbancia durante las pruebas de adsorción y pH y para calcular el porcentaje de remoción de color.

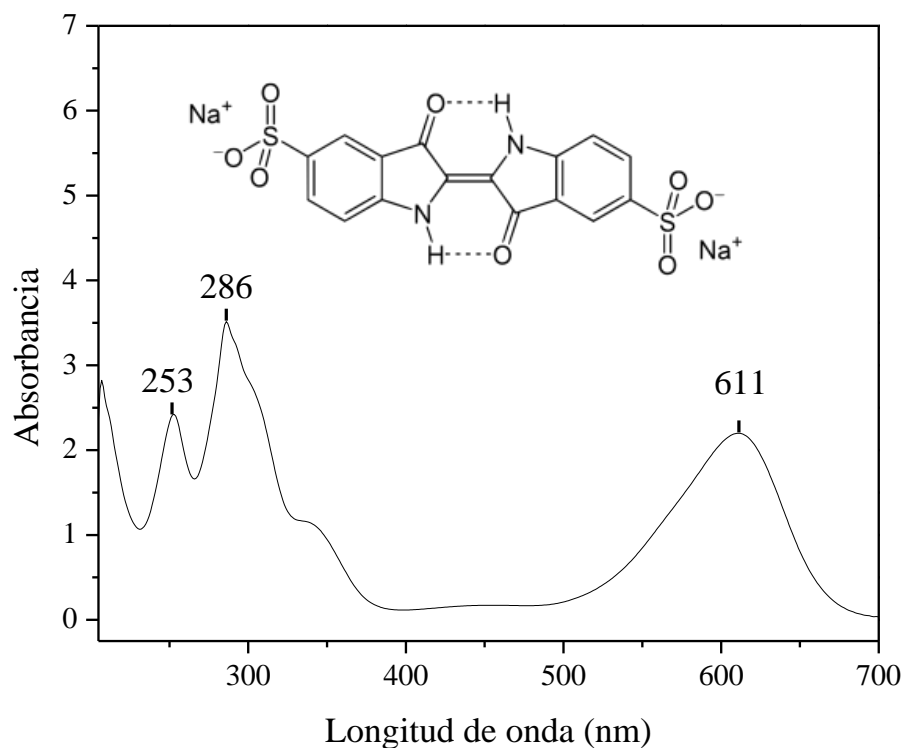


Figura 3.10. Espectro UV-visible del colorante índigo carmín.

Para determinar la concentración del índigo carmín en solución se realizaron dos curvas de calibración, una a concentraciones bajas desde 1 hasta 5 ppm y otra a concentraciones altas de 5 a 50 ppm, éstas se muestran en las Figuras 3.11 y 3.12 con las ecuaciones correspondientes al ajuste lineal respectivamente y su correspondiente coeficiente de correlación (R).

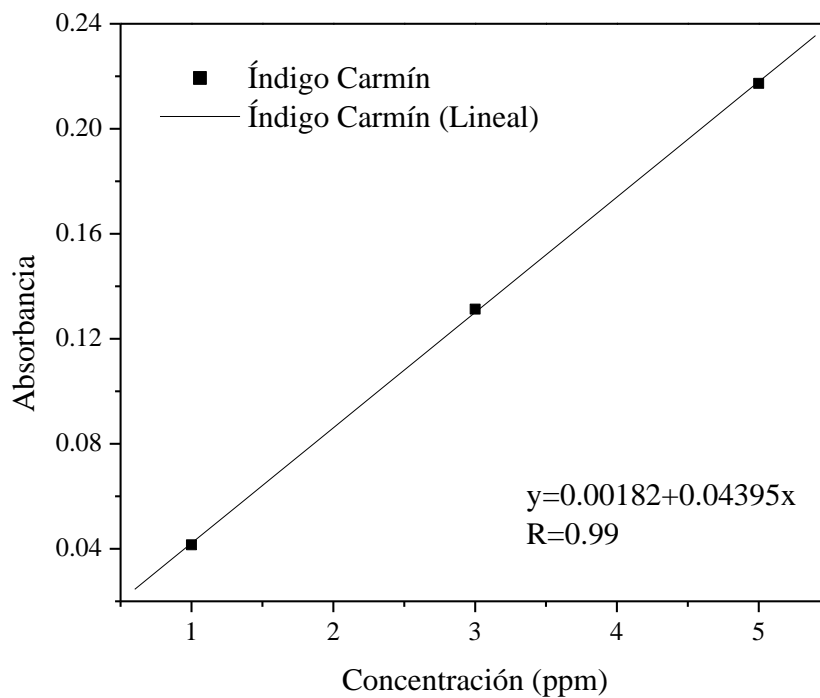


Figura 3.11. Curva de calibración del colorante a concentraciones bajas de 1, 3 y 5 ppm.

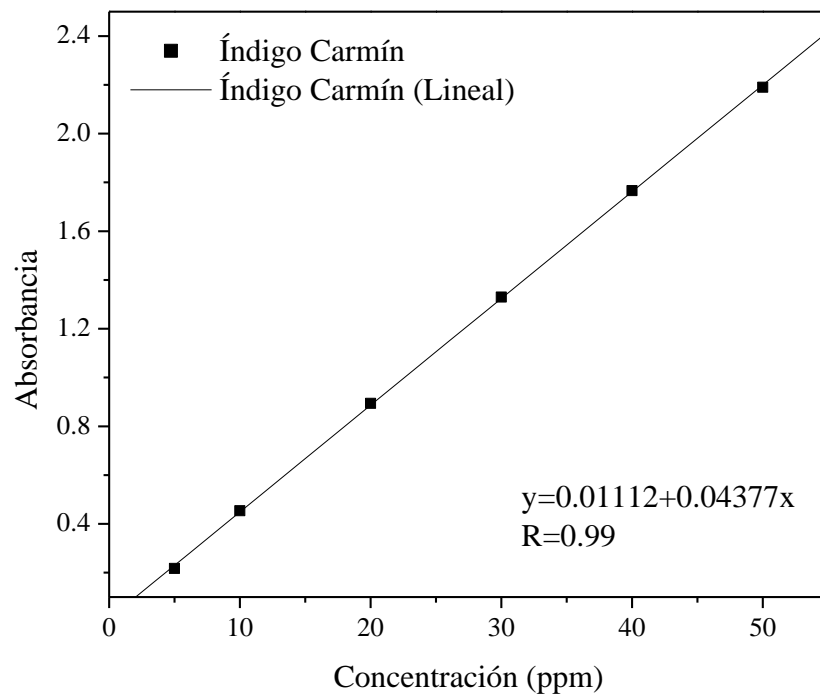


Figura 3.12. Curva de calibración del colorante a concentraciones altas de 5, 10, 20, 30, 40, 50 ppm.

3.2.2. Pruebas de adsorción de índigo carmín

Los resultados de las pruebas de adsorción de índigo carmín con cal hidratada comercial (CHC) se presentan en la Figura 3.13, donde se gráfica el tiempo de duración del experimento en minutos frente a el porcentaje de remoción de color logrado en cada punto, además se presentan las barras de error obtenidas de la desviación estándar del duplicado para verificar la reproducibilidad de las pruebas. Se puede observar que a partir de los 120 minutos el porcentaje de remoción de color es aproximadamente estable hasta los 240 minutos donde se logra un porcentaje de remoción de color del 97.03%.

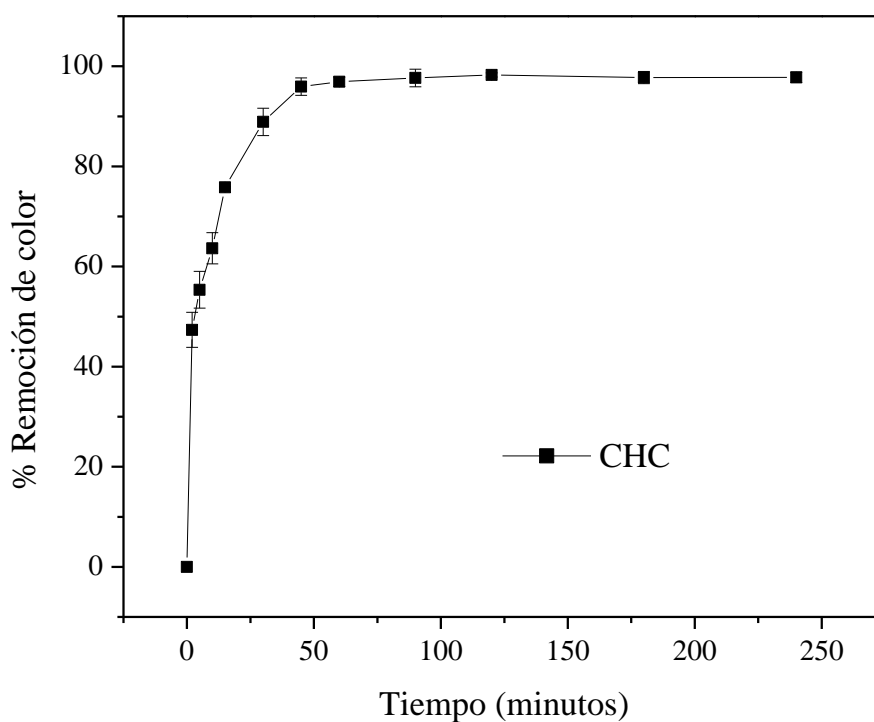


Figura 3.13. Proceso de decoloración de las pruebas de adsorción con cal hidratada comercial (CHC) durante 240 minutos.

Para determinar la fase cristalina responsable de la decoloración con el uso de la cal hidratada comercial se probaron de igual manera hidróxido de calcio y carbonato de calcio como adsorbente para índigo carmín independientemente.

Los resultados de las pruebas de adsorción con los tres materiales se presentan en la Figura 3.14 donde se muestra el gráfico del porcentaje de remoción de color de la solución

con respecto al tiempo al utilizar cada material por separado. Cada punto representa el tiempo al que se midió la decoloración y se muestra con su respectiva barra de error obtenida mediante la desviación estándar de los duplicados.

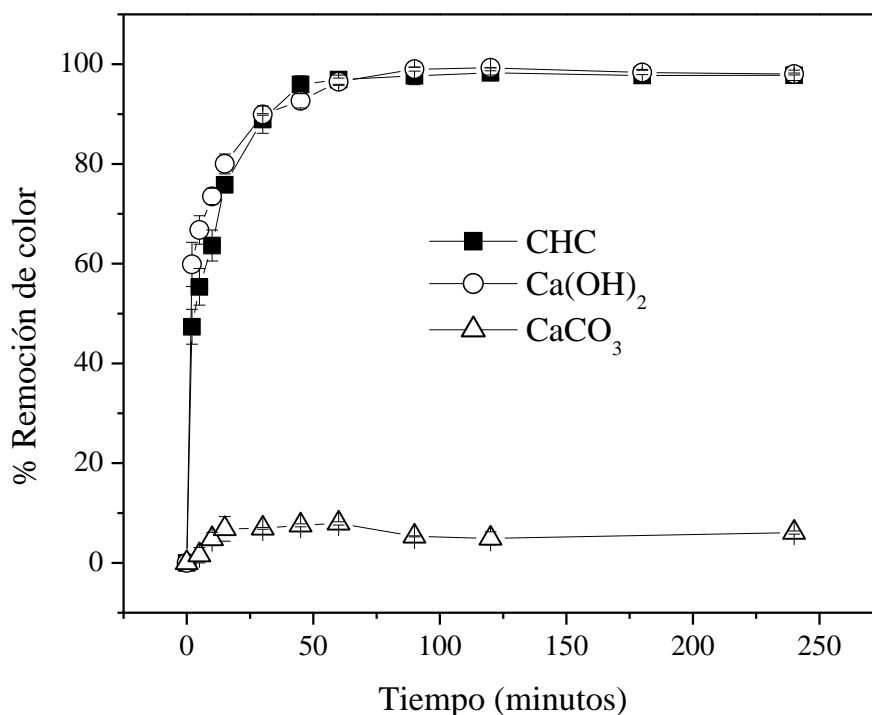


Figura 3.14. Comparación entre el porcentaje de remoción de color las pruebas de adsorción utilizando cal hidratada comercial (CHC), hidróxido de calcio y carbonato de calcio.

Con el empleo de hidróxido de calcio puro se logró un porcentaje de remoción de color de 98.03% en un tiempo total de 240 minutos, mientras que con el carbonato de calcio se alcanzó una decoloración de apenas el 6.07% en el mismo tiempo.

Se puede entonces resolver que el hidróxido de calcio es la fase responsable de la decoloración de la solución de azul índigo carmín en la cal hidratada, ya que es con esta por separado que se logra una decoloración mayor además de que se lleva a cabo de manera más rápida. No obstante, a los 60 minutos el porcentaje de decoloración entre la cal hidratada y el hidróxido de calcio se estabiliza y es aproximadamente igual con variaciones menores al 1%.

El carbonato de calcio mostró una adsorción mínima, ya que éste contiene una cantidad pequeña de hidróxido de calcio, como se determinó mediante el análisis de difracción de rayos X (Véase sección 3.1.2.3); pudiendo este último generar la decoloración de la solución de índigo carmín. Por lo tanto, se considera que el carbonato de calcio en la fase Calcita por sí solo no es capaz de decolorar la solución de índigo carmín a concentración de 50 ppm.

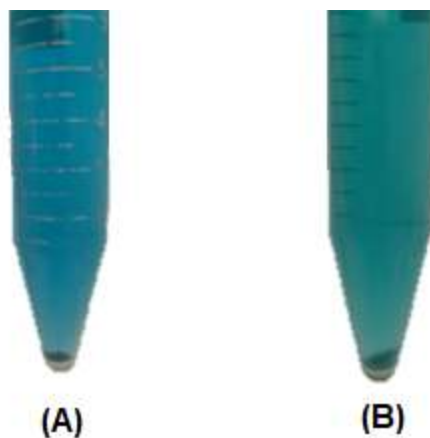


Figura 3.15. Pruebas de adsorción durante 2 minutos con cal hidratada comercial (A) e hidróxido de calcio (B).

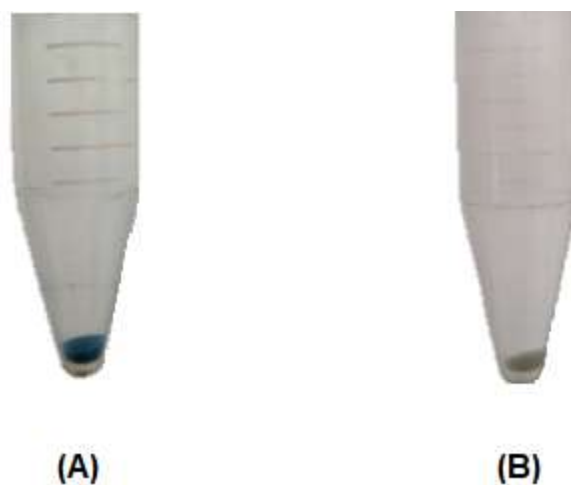


Figura 3.16. Pruebas de adsorción durante 120 minutos con cal hidratada comercial (A) e hidróxido de calcio (B).

Visiblemente el color de la solución de las pruebas de adsorción desapareció en el sobre-nadante paulatinamente al transcurrir el tiempo. La Figura 3.15 muestra el sobre-nadante y el sólido obtenido después de la centrifugación de la prueba de adsorción a los 2 minutos con cal hidratada comercial (A) y con hidróxido de calcio puro (B). Se puede observar que el sobre-nadante de la solución donde se empleó hidróxido de calcio puro como adsorbente tiene una tonalidad verde (Figura 3.15 B), mientras que aquella donde se utilizó cal hidratada comercial tiene una tonalidad azul (Figura 3.15 A). De manera similar, en el sedimento se puede observar que mientras la cal hidratada comercial se coloreó de azul, el hidróxido de calcio adquirió un color azul verdoso.

En la Figura 3.16 se muestran las pruebas de adsorción utilizando como adsorbente cal hidratada comercial (A) e hidróxido de calcio puro (B) con un tiempo transcurrido de 120 minutos. En este tiempo se puede ya observar una desaparición casi por completo de la coloración azul en el sobre-nadante, mientras que en los sólidos se observa una coloración azul para la cal hidratada (Figura 3.16 A) y amarilla para el hidróxido de calcio puro (Figura 3.16 B).

El cambio de coloraciones entre azul y verde en los materiales y en el sobre-nadante, se atribuye al cambio de pH hacia valores más alcalinos (Véase sección 3.3) que provocan un vire en el índigo carmín de azul a amarillo en el intervalo de 11.5 a 14 [15].

3.3. Influencia del pH en el proceso de decoloración

El pH de la solución índigo carmín con concentración de 50 ppm se estableció inicialmente de 8.6 a 20°C. El pH de las pruebas con CHC, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaCO_3 se determinó a diferentes tiempos durante un total de 240 minutos a una temperatura de aproximadamente 20°C, los resultados se muestran en la Figura 3.17 con las respectivas barras de error obtenidas de la desviación estándar de los duplicados.

En el gráfico de las variaciones de pH con respecto al tiempo al utilizar los tres materiales diferentes (Figura 3.17), se puede observar que el proceso se llevó a cabo a un pH altamente alcalino de aproximadamente 12, tanto para la cal hidratada comercial como para el hidróxido de calcio puro, mientras que, para el carbonato de calcio, donde se observó poca decoloración, el pH se mantuvo alrededor de 8. Esto se debe a las propiedades químicas del

hidróxido de calcio, ya en su estructura se encuentra el ion hidronio que le atribuye al material su rasgo de alcalinidad en solución acuosa.

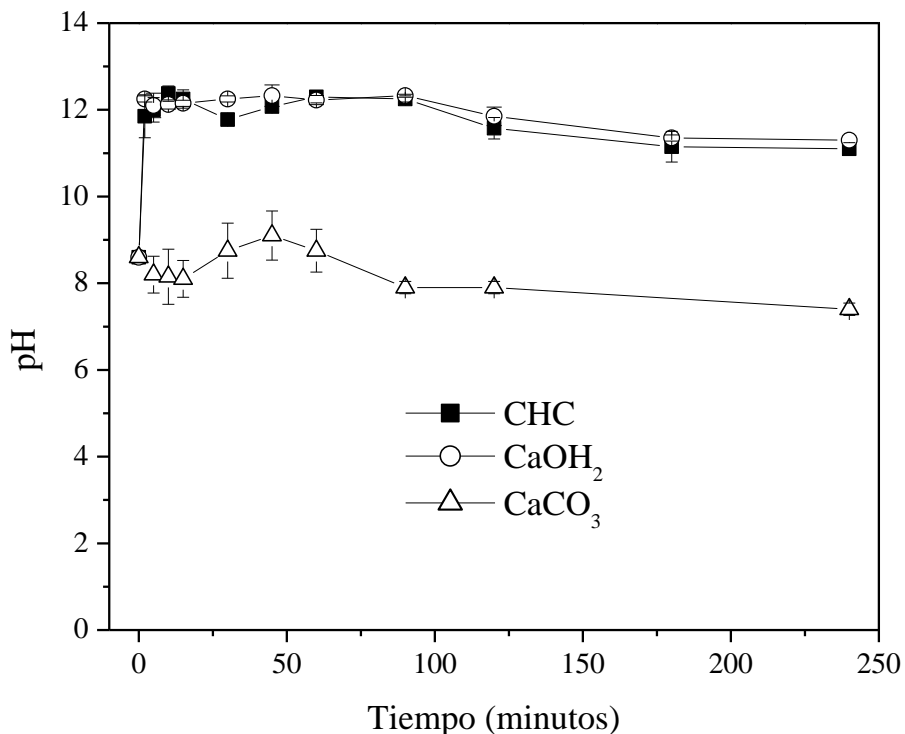


Figura 3.17. Comportamiento del pH durante las pruebas de adsorción con cal hidratada comercial (CHC), hidróxido de calcio y carbonato de calcio.

De acuerdo con lo reportado, el pH de la solución juega un papel importante en el proceso de adsorción. Usualmente, a pH bajos se ve favorecida la adsorción de colorantes aniónicos en solución, debido a la atracción electrostática entre la superficie cargada positivamente y el colorante aniónico, mientras que cuando la solución cuenta con un pH elevado la capacidad de adsorción y remoción de colorantes catiónicos incrementa debido a que las cargas positivas sobre el colorante aseguran que sean atraídas por adsorbentes aniónicos o que haya atracciones electrostáticas entre las cargas positivas de colorante y la superficie negativa del adsorbente [16]. El índigo carmín es un colorante aniónico que ha demostrado un mejor comportamiento en el proceso de adsorción en un medio ácido con un pH igual a 2 [10].

De lo anterior se puede recalcar que los resultados obtenidos no coinciden con lo precedentemente reportado sobre procesos de adsorción del índigo carmín, por lo que es importante estudiar el efecto del pH altamente alcalino de la solución de este colorante en presencia de hidróxido de calcio.

Se utilizó un valor de 12 para ajustar el pH de la solución IC a 50 ppm y realizar el ensayo de decoloración por efecto del pH. Para ello se realizó una curva de valoración de pH con una solución de NaOH 0.1M para determinar el volumen necesario para alcanzar un pH de 12 en la solución de índigo carmín. La cantidad necesaria se estableció como 1.9 mL de NaOH 0.1M en 10 mL de solución de IC a 50 ppm.

El resultado de la prueba de decoloración con ajuste de pH se muestra en la Figura 3.18. Se puede observar que se alcanza una decoloración del 89.7% durante 240 minutos debida al efecto de un pH alcalino, pudiendo esto generar una modificación del grupo cromóforo de la molécula provocando la disminución de la banda en la región visible del espectro a 611 nm del colorante y resultando así en una decoloración.

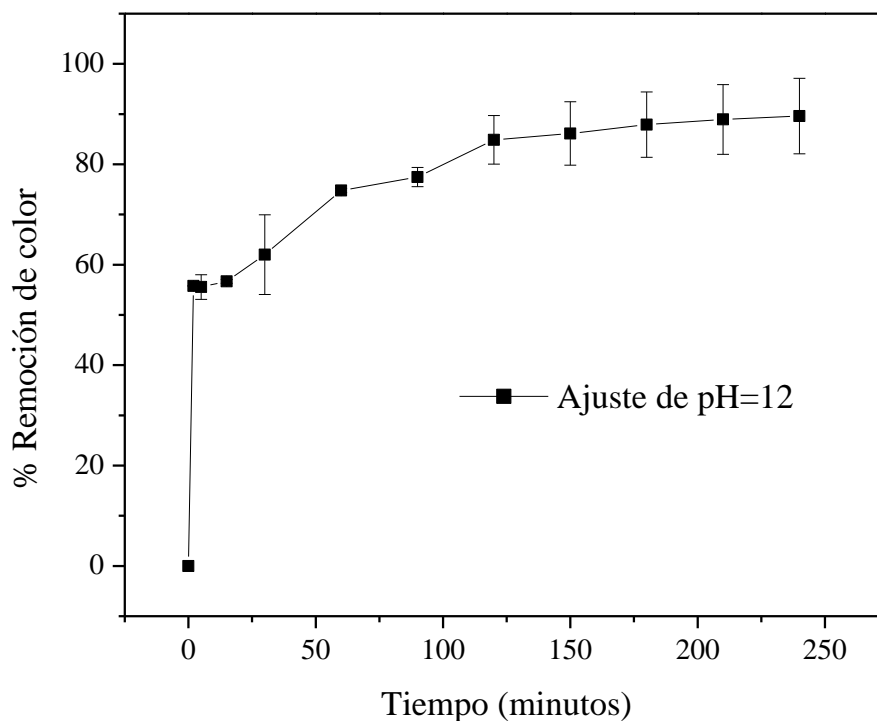


Figura 3.18. Proceso de decoloración de la solución de índigo carmín con ajuste de pH=12.

Visiblemente fue posible observar la decoloración de la solución de índigo carmín con ajuste de pH=12 gradualmente desde color azul, pasando por un color verde y finalmente a un color amarillento. En la Figura 3.19 se muestra esta decoloración paulatina debida a un pH alcalino desde 5 hasta 240 minutos y la solución de índigo carmín a 50 ppm se muestra como referencia del tiempo cero.

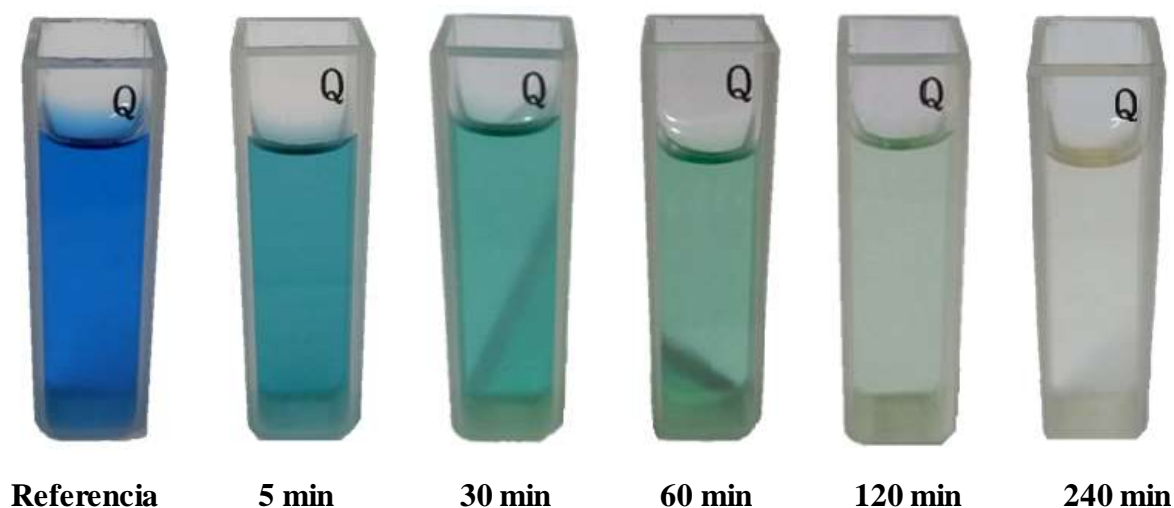


Figura 3.19. Decoloración de la solución índigo carmín con ajuste de pH igual a 12 debida el efecto del pH alcalino

El incremento del pH es asociado a la reducción de la molécula del colorante, por lo que es probable que exista una competencia entre el efecto de los iones hidroxilo sobre la estructura del índigo carmín que puede causar la generación de subproductos derivados de éste; y la adsorción del colorante en la superficie del sólido, lo que se puede corroborar al observar la tinción azul del hidróxido de calcio durante las pruebas de adsorción logrando así un porcentaje de remoción de color mayor durante 4 horas [17].

3.2.3. Análisis por espectrofotometría UV- Visible

Esta reportado que algunos materiales adsorbentes pueden actuar como agentes oxidantes o reductores de colorantes donde se presenta una decoloración de las soluciones de éstos y por lo tanto una reducción de las bandas de la región visibles del espectro de adsorción

mientras se registra la aparición de bandas nuevas en la región ultravioleta indicando la transformación del colorante a compuestos químicos distintos [18].

El hidróxido de calcio puro resultó ser el material con el que se obtuvieron mejores resultados de decoloración y, por lo tanto, la fase responsable de la decoloración en la cal hidratada, por lo que, para analizar la posible formación de compuestos distintos al índigo carmín durante las pruebas se analizaron, por espectrofotometría Ultravioleta-Visible, los sobre-nadantes obtenidos después de la prueba de adsorción con este material y después de la prueba de decoloración con ajuste de pH igual a 12, ambas a diferentes tiempos, realizando un barrido de adsorción desde 200 a 700 nm. Como referencia en el tiempo cero se utilizó el espectro de adsorción UV-Visible de la solución índigo carmín a 50 ppm.

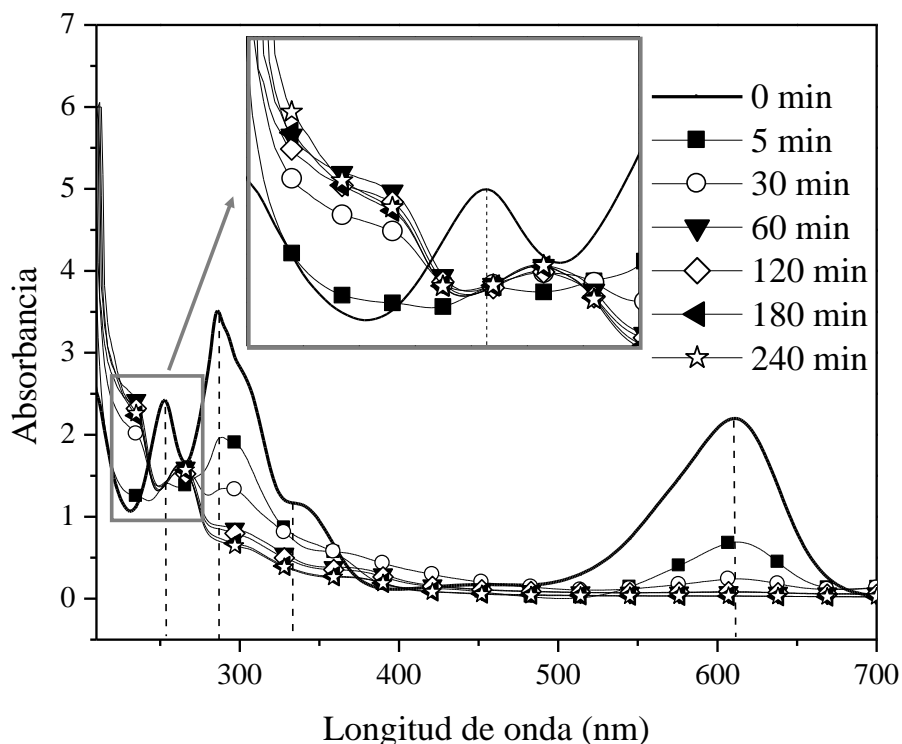


Figura 3.20. Espectros de absorción UV-Visible de los sobre-nadantes obtenidos a los 5, 30, 60, 120, 180 y 240 minutos de la prueba de adsorción con hidróxido de calcio.

Los barridos completos de las pruebas de adsorción utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se muestran en la Figura 3.20. Se puede observar que la banda de 611 nm correspondiente al doble enlace $\text{C}=\text{C}$ del grupo cromóforo del índigo carmín decreció considerablemente desde los 5 minutos

y posteriormente por completo, lo que corresponde con la decoloración observada visiblemente. Las bandas en 334, 286 y 253 nm también mostraron una reducción, pero en menor proporción.

Después de los 60 minutos no se observan cambios significativos en la banda a 611 nm, por otra parte, nuevas bandas comienzan a emerger en la región ultravioleta del espectro a 260, 230 y 210 nm aproximadamente, lo que indica la modificación de la molécula original del índigo carmín hacia compuesto químicos diferentes [18].

Los barridos obtenidos de las pruebas de pH se muestran en la Figura 3.21. Se puede observar que corresponden a aquellos obtenidos de las pruebas de adsorción, ya que se observa la disminución de la intensidad de las bandas a 611, 334, 286 y 253 nm, aunque en una menor proporción comparado con las prueba de adsorción, ya que la decoloración se lleva a cabo con mayor rapidez con el uso de hidróxido de calcio. De igual manera a simple vista se observa que comienza la aparición de las bandas a 260, 230 y 210 nm.

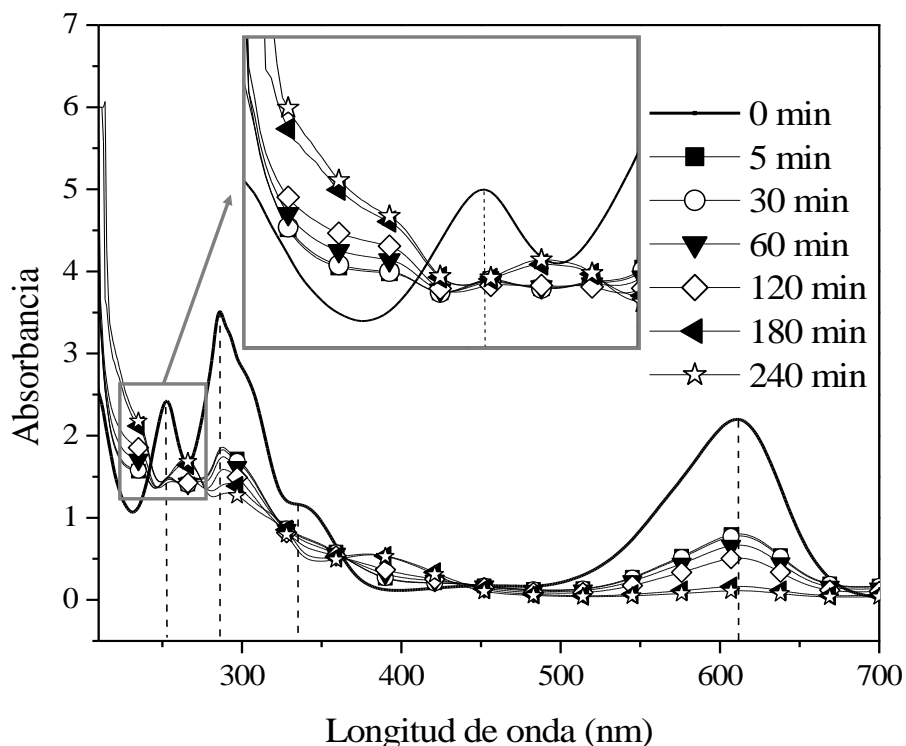


Figura 3.21. Espectros de absorción UV-Visible de los sobre-nadantes obtenidos a los 5, 30, 60 y 120 minutos de la prueba de pH.

Estos cambios pueden indicar la generación de una serie de intermediarios y, por lo tanto, la generación de compuestos distintos al índigo carmín que se puede atribuir al efecto del pH alcalino del medio. Esta reportado que el índigo carmín puede sufrir una reducción que provoca una decoloración al romper el doble enlace carbono-carbono correspondiente la banda de 611 nm y responsable del color azul, de tal manera que al incrementar el pH se incrementa el potencial de reducción en la solución [19, 20]

En la Figura 3.22 se pueden observar los 5 puntos isobécticos generados por los espectros del sobre-nadante obtenido después de las pruebas de adsorción de IC con hidróxido de calcio durante 240 min y la solución de referencia de índigo carmín de 50 ppm. Los puntos se encontraron a 243, 263, 266, 374 y 406 nm que junto con la aparición del pico en 214 nm son indicativos de la generación de Leuco Índigo Carmín vía reducción [21].

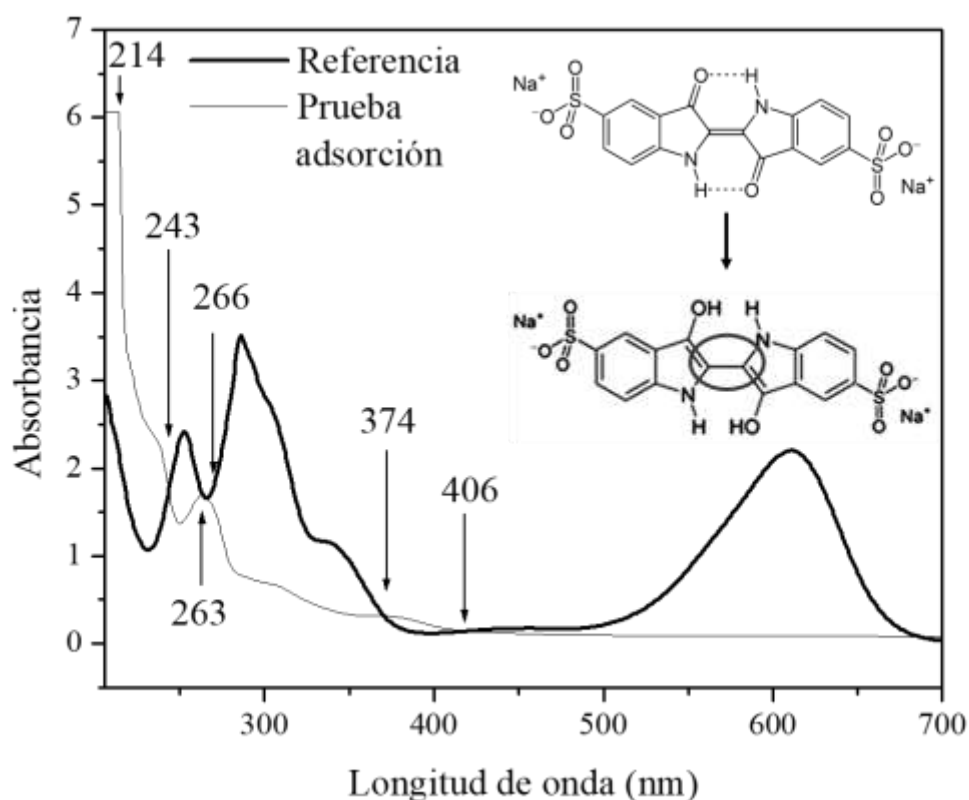


Figura 3.22. Espectro de absorción del sobre-nadante obtenido a los 240 minutos de la prueba de adsorción con hidróxido de calcio y solución de referencia con puntos isobécticos correspondientes al Leuco índigo.

Los puntos isobésticos indican los cambios de concentración de todas las especies absorbentes de energía presentes y la relación de estos cambios cuando un parámetro como pH, temperatura o tiempo varia. A pesar de que las longitudes de onda en las que se producen los puntos isobésticos de una familia de espectros, dependen de los espectros de absorción de las sustancias participantes, estos no proporcionan información el número de sustancias participantes [22]. Por lo tanto, es posible que exista la generación de más de un compuesto procedente del índigo carmín.

Ha sido reportado que el colorante índigo carmín también puede reducirse a ácido indolín sulfónico pasando por un intermediario [23]. El espectro característico del ácido indolín sulfónico se manifiesta en la región del ultravioleta con crestas a los 223, 260 y 333 nm las cuales son atribuidas a los grupos amino (-NH-) y ácido sulfónico (-SO₃H) substituyendo el anillo aromático benceno (Figura 3.23) [24].

Se puede suponer que el espectro obtenido de los sobre-nadantes después de las pruebas de adsorción hidróxido de calcio puro muestra la presencia de más de dos compuestos resultante de la modificación de índigo carmín a causa del pH alcalino del medio.

Se realizó una deconvolución de las bandas en la región ultravioleta (200-500 nm) del espectro obtenido del sobre-nadante de las pruebas de adsorción con hidróxido de calcio y de las pruebas con ajuste de pH, para la restauración de señales que pudieron haber sido degradadas por el suavizado inherente a la técnica [25].

La deconvolución de las señales de la región ultravioleta realizada con ayuda del software *PeakFit* se muestran en la Figuras 3.23 y 3.24 para las pruebas de adsorción y pruebas de pH respectivamente, ambas fueron ajustadas con un coeficiente de determinación (R^2) de 0.99. Se pueden apreciar la presencia de 6 bandas en ambos espectros, la banda entre 293-298 y aquella entre 318-333 corresponden al índigo carmín, mientras que la banda entre 375-382 y aquella entre 207-208 corresponden a la formación de la forma Leuco del IC. Por otra parte, se considera que las bandas a 230 y 264 corresponden al ácido indolín sulfónico (Figura 3.23). Por lo tanto, se reconoce la posible presencia de ambos compuestos derivados del índigo carmín, el compuesto ácido indolín sulfónico y la forma leuco del índigo carmín.

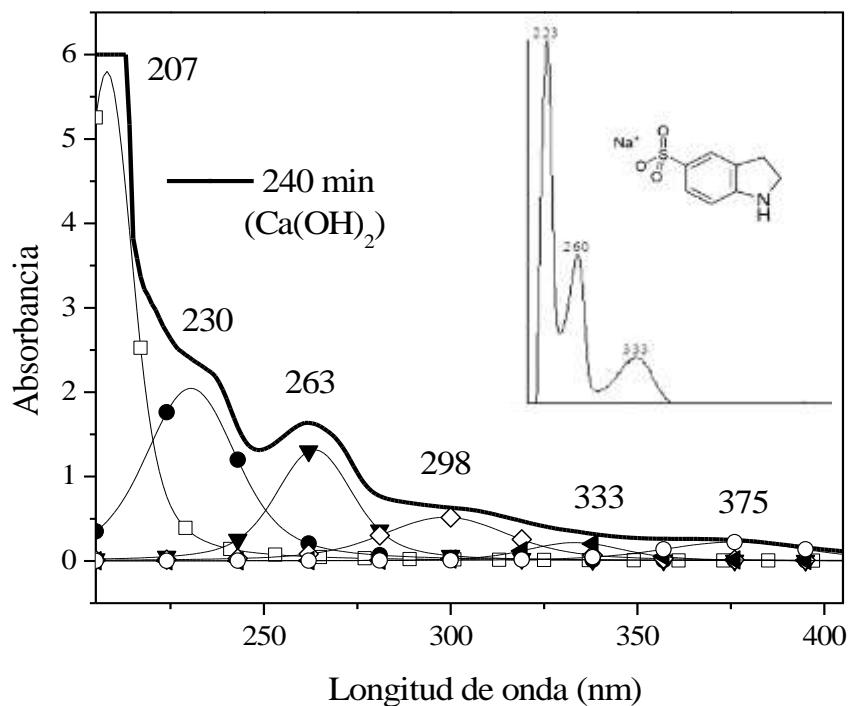


Figura 3.23. Deconvolución de región ultravioleta del espectro obtenido de la prueba de adsorción con hidróxido de calcio a los 240 minutos junto con el espectro y molécula de ácido indolín sulfónico.

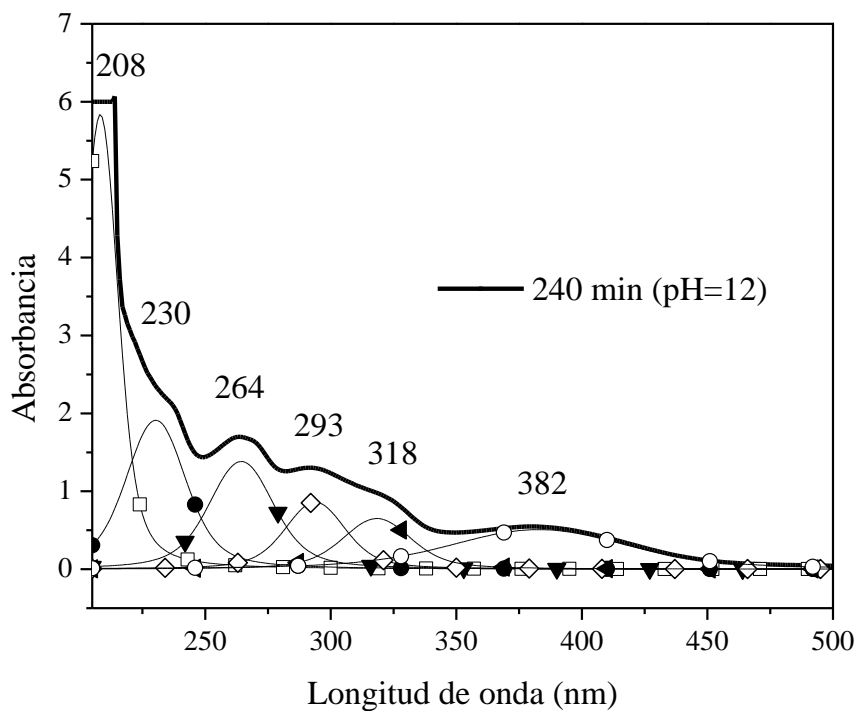


Figura 3.24. Deconvolución de la región ultravioleta del espectro obtenido de la prueba de ajuste de pH=12 de 240 minutos.

En la figura 3.25 se presenta el comportamiento de las bandas a 611 nm que se relaciona con la presencia del colorante IC y de la banda a 230 nm indicativa de la generación del ácido indolín sulfónico en los espectros de adsorción obtenidos de las pruebas de adsorción con $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Se observa la reducción de la banda a 611 nm al mismo tiempo que la banda a 230 nm aumenta, lo que sugiere la conversión del índigo carmín a ácido indolín sulfónico.

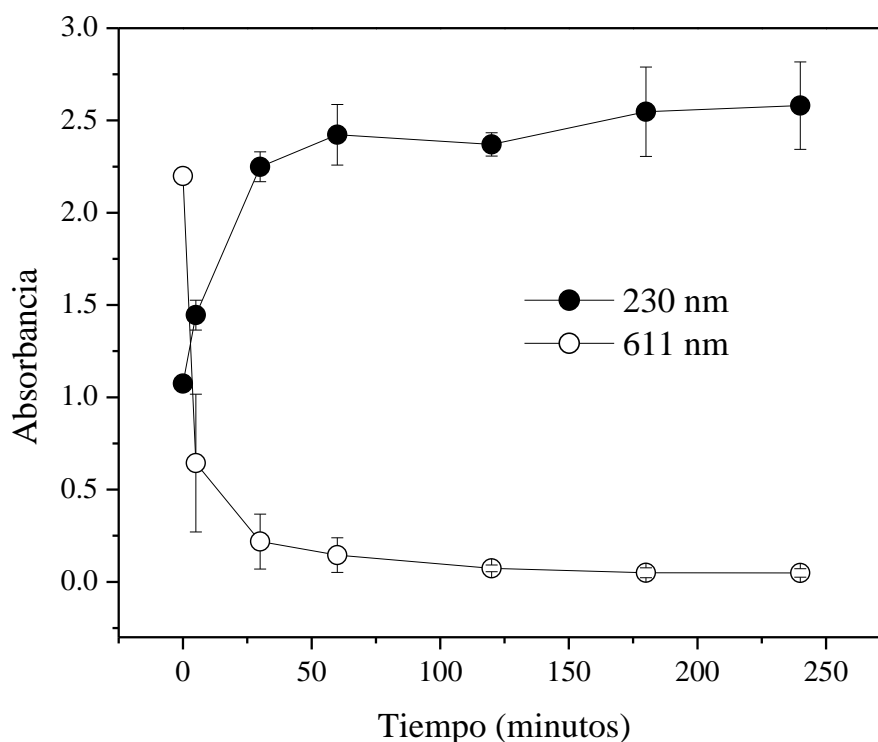


Figura 3.25. Reducción de la banda a 611 nm y formación de aquella a 230 nm de las pruebas de adsorción con hidróxido de calcio.

Entre los espectros de los sobre-nadantes de las pruebas de adsorción con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y los de las pruebas de pH se puede observar que se diferencian en la banda entre 350 y 450 nm que se muestra en la Figura 3.26. Esta banda se asocia a la formación de la forma Leuco del índigo carmín. En las pruebas de ajuste de $\text{pH}=12$ se puede observar que comienza la formación desde los 5 minutos y continúa aumentando hasta los 180 minutos donde se mantiene constante hasta las 4 horas.

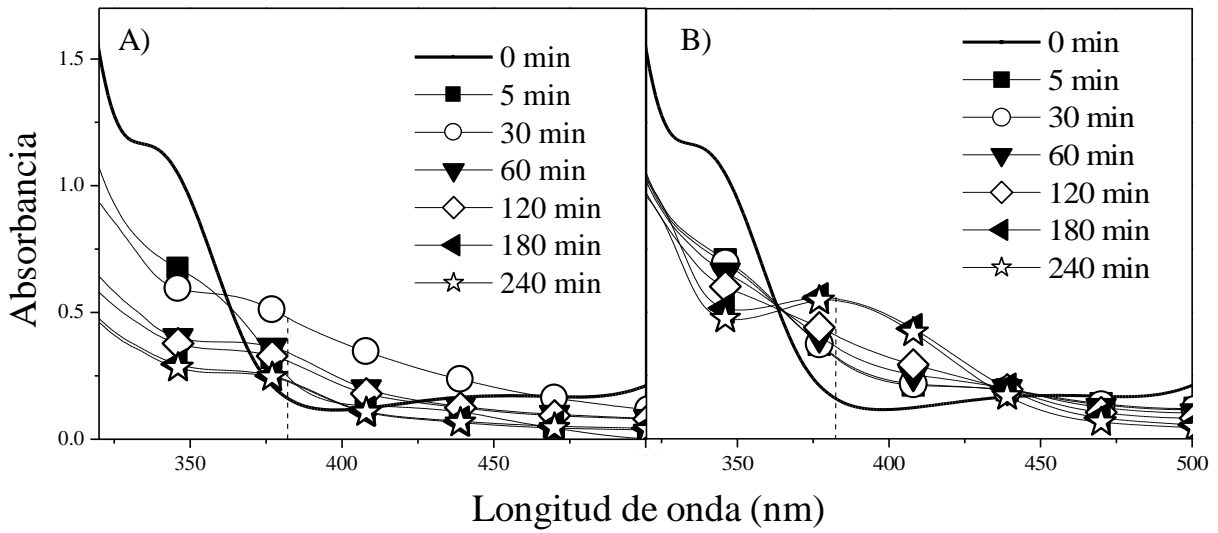


Figura 3.26. Comparación de la banda entre 350 y 450 nm de las pruebas de adsorción con hidróxido de calcio puro (A) y las pruebas de ajuste de pH igual a 12 (B).

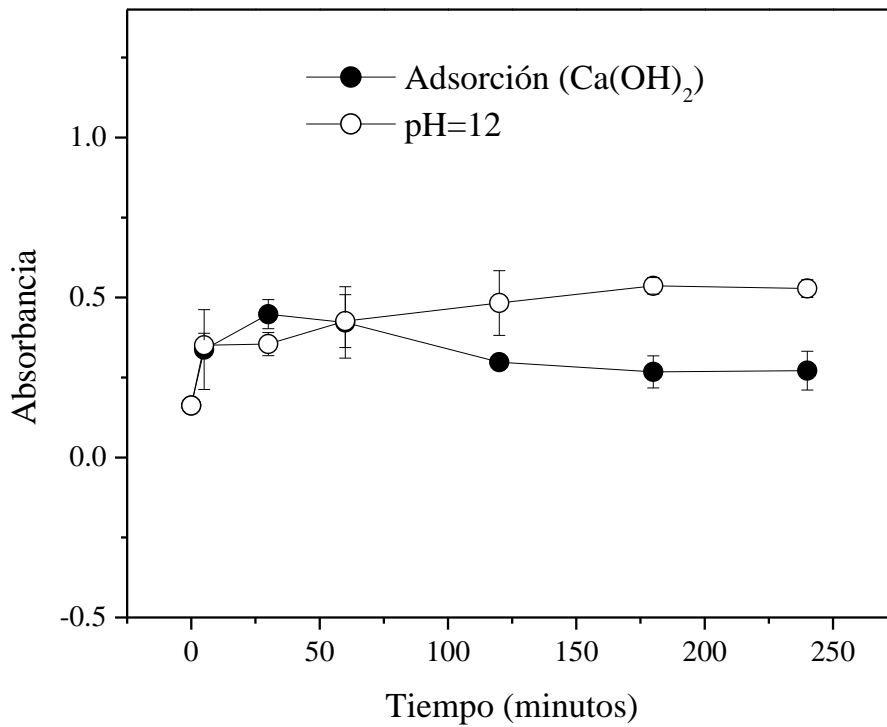


Figura 3.27. Comportamiento de la banda entre 350 y 450 nm de los espectros UV-Vis de las pruebas de adsorción y las pruebas de pH.

Por otro lado, en las pruebas de adsorción con hidróxido de calcio la formación de compuestos distintos al índigo carmín comienza desde los 5 minutos y a los 30 minutos se puede distinguir un aumento, sin embargo, desde los 60 hasta los 240 minutos decrece. Esto indica que este compuesto se presenta solo como intermediario en las pruebas de adsorción, mientras que la intensidad de la banda a 230 nm, atribuida a la presencia de ácido indolín sulfónico, se mantiene constante después de 3 horas (Figura 3.27).

Por lo anterior se puede especular que el mecanismo de decoloración de la solución de índigo carmín en presencia de hidróxido de calcio es en una mínima parte designada a la adsorción de la molécula del índigo carmín sobre el sólido y en mayor parte debida a una transformación química del índigo carmín que involucra la reducción de los enlaces C=C y C=O y la generación de enlaces C-H liderando a la creación de la forma leuco del colorante índigo carmín como intermediario y a la formación de ácido indolín sulfónico (Figura 3.28) [24].

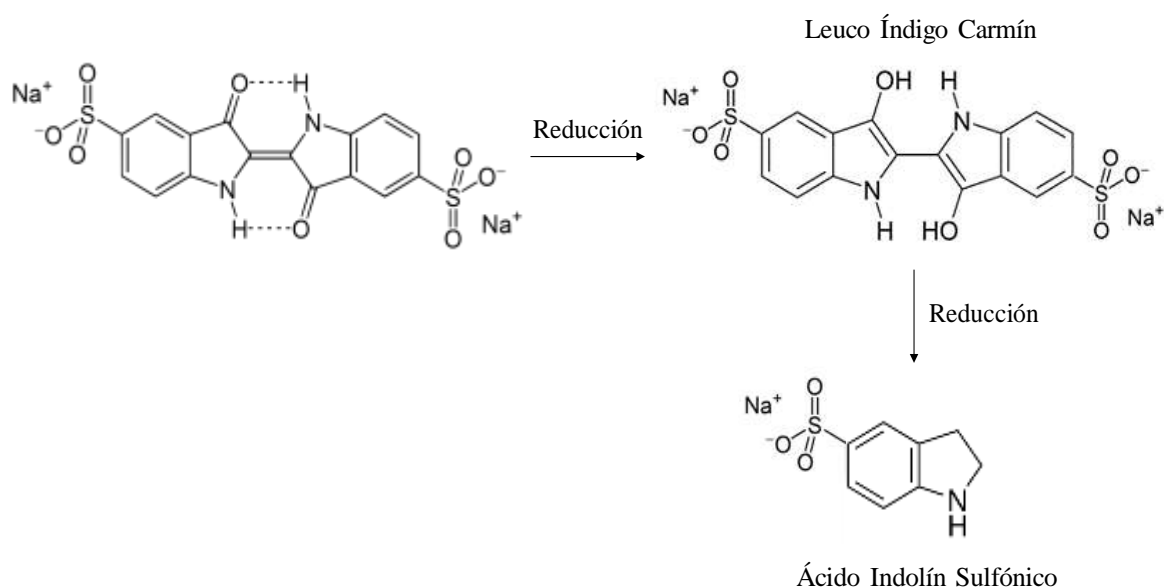


Figura 3.28. Mecanismo de reducción del índigo carmín.

La generación de compuestos distintos al índigo carmín puede representar un riesgo debido a las características que estos compuestos pueden tener con respecto a los riesgos hacia el medio ambiente y la salud.

No existe información específica de los riesgos de del leuco índigo carmín, no obstante, este compuesto se encuentra en el listado de sustancias químicas de la Ley de Control de Sustancias Tóxicas de la EPA, las cuales deben ser evaluadas con respecto a sus riesgos potenciales para la salud humana o el medio ambiente [26].

Por otra parte, el indolín y sus derivados como indolín-2-carboxílico ácido, pentopril, and isonicotinamida, han sido objeto de interés en diversas síntesis orgánicas durante varios años ya que varios de ellos exhiben un amplio espectro de actividad biológica [27, 28]. Sin embargo, esto no existe información particular sobre los riesgos inherentes al ácido indolín sulfónico en específico.

Los riesgos que implican la generación de estos compuestos son desconocidos por lo que son necesarios más estudios para evaluar sus características tóxicas o su aplicación en diferentes áreas.

Estudios anteriores han presentado resultados similares a este trabajo en cuanto a la decoloración del colorante índigo carmín, liderando a la formación de compuestos orgánicos intermediarios, en la mayoría de los casos no identificados. En la Tabla 3.2 se muestra una comparación entre estudios previos de decoloración de índigo carmín y esta investigación.

Tabla 3.2. Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con estudios de decoloración de índigo carmín anteriores. Donde, C_{IC} =concentración de índigo carmín en solución, T=temperatura y t=tiempo.

Catalizador	Colorante	Condiciones	% Remoción	Referencia
Esporas de <i>Bacillus amyloliquefaciens</i>	Índigo carmín	C_{IC} = 25 ppm Dosis catalizador = 1 mg/mL T = 40°C pH = 9 t = 6 h	83%	[29]
Películas finas de carbón de cobre	Índigo carmín	C_{IC} = 15 ppm pH = 7 t = 5 h	<95%	[12]

Hidróxido de calcio	Índigo carmín	$C_{IC} = 50$ ppm Dosis catalizador = 0.1g/10mL T = 333 K pH = 12 t = 50 min	97.3%	[62]
Zeolita Mn/ZSM-5	Índigo carmín	$C_{IC} = 100$ ppm Dosis catalizador = 1 mg/mL T = 25°C pH = 2 t = 1 h	100%	[31]
Cal hidratada comercial	Índigo carmín	$C_{IC} = 50$ ppm Dosis catalizador = 0.1g/10mL T = 20°C pH = 12 t = 240 min	97%	Este trabajo

Mediante los resultados encontrados, se puede entonces descartar el mecanismo de adsorción del índigo carmín sobre hidróxido de calcio propuesto por Ramesh, T. N. y colaboradores [62]. A pesar de que algunos autores reconocen que la decoloración es debida a un proceso de degradación, algunos otros continúan proponiendo mecanismos de adsorción. En este contexto, si bien la decoloración del índigo carmín alcanzada con la utilización de cal hidratada comercial no se debe a un proceso de adsorción como se esperaba, si no a una degradación de la molécula del colorante vía reducción, se puede observar que con los materiales propuestos por diversos autores se logra un porcentaje de decoloración alto (Tabla 3.2); sin embargo, todos ellos son materiales con métodos de preparación complejos y costosos, por lo que la cal hidratada comercial representa una buena alternativa de bajo costo para la decoloración del índigo carmín.

Bibliografía del Capítulo 3

- [1] M. Sánchez Cantú, L. M. Pérez Díaz, R. Rosales, E. Ramírez, A. Apreza Sies, I. Pala Rosas, E. Rubio Rosas, M. Aguilar Franco y J. S. Valente, «Commercial Hydrated Lime as a Cost-Effective Solid Base for the Transesterification of Wasted Soybean Oil with Methanol for Biodiesel Production,» *Energy Fuels*, vol. 25, pp. 3275-3282, 2011.
- [2] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Massachusetts: ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY INC., 1978.
- [3] E. Muñoz Camacho y M. Grau Ríos, *Ingeniería Química*, Madrid: UNED, 2013.
- [4] O. A. Jimoh, N. Mahmed, P. U. Okoye y K. S. Ariffin, «Utilization of milk of lime (MOL) originated from carbide lime waste and operating parameters optimization study for potential precipitated calcium carbonate (PCC) production,» *Environmental Earth Sciences*, vol. 75, p. 1251, 2016.
- [5] M. Sánchez Cantú, F. M. Reyes Cruz, E. Rubio Rosas, L. M. Perez Díaz, E. Ramírez y J. S. Valente, «Direct synthesis of calcium diglyceroxide from hydrated lime and glycerol and its evaluation in the transesterification reaction,» *Fuel*, vol. 138, pp. 126-133, 2014.
- [6] O. Regnault, V. Lagneau y H. Schneider, «Experimental measurement of portlandite carbonation kinetics with supercritical CO₂,» *Chemical Geology*, vol. 265, pp. 113-121, 2009.
- [7] A. Sarkar, A. K. Ghosh y S. Mahapatra, «Lauric acid triggered in situ surface modification and phase selectivity of calcium carbonate: its application as an oil sorbent,» *Journal of Material Chemistry*, vol. 22, pp. 11113-11120, 2012.
- [8] H.-G. Shin, H. Kim, Y.-N. Kim y H.-S. Lee, «Preparation and characterization of high surface area calcium hydroxide sorbent for SO₂ removal,» *Current Applied Physics*, vol. 9, pp. S276-S279, 2009.
- [9] J.-H. Bang, Y. N. Jang, W. Kim, K. S. Song, C. W. Jeon, S. C. Chae, S.-W. Lee, S.-J. Park y M. G. Lee, «Specific surface area and particle size of calcium carbonate

- precipitated by carbon dioxide microbubble,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 198, pp. 254-260, 2012.
- [10] S. Hashemian, B. Sadeghi y M. Mengeli, «Hydrothermal synthesis of nano cavities of Al-MCF for adsorption of indigo carmine from aqueous solution,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 21, pp. 423-427, 2015.
- [11] A. A. Pelaez Cid, A. M. Herrera Gonzalez, M. Salazar Villanueva y A. Bautista Hernandez, «Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization,» *Journal of Environmental Management*, vol. 181, pp. 269-278, 2016.
- [12] A. Lelong, A. Sakli, A. Zeinert y M. Lejeune, «Carbon copper thin films for discoloration of indigo carmine,» *Vacuum*, vol. 148, pp. 136-139, 2018.
- [13] S. A. Maruyama, S. R. Tavares, A. A. Leitão y F. Wypych, «Intercalation of indigo carmine anions into zinc hydroxide salt: A novel alternative blue pigment,» *Dyes and Pigments*, vol. 128, pp. 158-164, 2016.
- [14] L. Yadav , *Organic Spectroscopy*, India: Springer Science+Business Media Dordrecht , 2005.
- [15] Sigma Aldrich, «Specification Sheet: Indigo carmine,» Sigma Aldrich, 2018. [En línea]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/DataSheetPage.do?brandKey=SIGMA&symbol=57000>. [Último acceso: 04 Mayo 2018].
- [16] A. b. Kausar , M. Iqbal, A. Javed, K. Aftab, Z.-i.-H. Nazli, H. N. Bhatti y S. Nouren, «D yes adsorption using clay and modified clay: A review,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 256, pp. 295-407, 2018.
- [17] M. A. Ahmed, A. A. brick y A. A. Mohamed, «An efficient adsorption of indigo carmine dye from aqueous solution on mesoporous Mg/Fe layered double hydroxide nanoparticles prepared by controlled sol-gel route,» *Chemosphere*, vol. 174, pp. 280-288, 2017.
- [18] J. Gu, C. Hu, W. Zhang y A. B. Dichiara, «Reagentless preparation of shape memory cellulose nanofibril aerogels decorated with Pd nanoparticles and their application in

- dye discoloration,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 237, pp. 482-490, 2018.
- [19] N. Srividya, G. Paramasivan, K. Seetheraman y P. Ramamurthy, «Two-step reduction of indigo carmín by Dithionite: A stopped-flow study,» *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 90, pp. 2525-2530, 1994.
- [20] A. M. Bond, F. Marken, e. Hill, R. G. Compton y H. Hugel, «The electrochemical reduction of indigo dissolved in organic solvents and as a solid mechanically attached to a basal plane pyrolytic graphite electrode immersed in aqueous electrolyte solution,» *Journal of Chemical Society, Perkin Transcription*, vol. 2, pp. 1735-1742, 1997.
- [21] A. Hernandez Gordillo, V. Rodriguez Gonzalez, S. Oros Ruiz y R. Gomez, «Photodegradation of indigo carmine dye by CdS nanostructures under blue light irradiation emitted by LEDs,» *Catalysis Today*, vol. 216, pp. 27-35, 2016.
- [22] C. Chylewski, «Generalization of the isosbestic point,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 10, pp. 195-196, 1971.
- [23] T. T. Guaraldo, T. B. Zanoni, S. I. de Torresi, V. R. Gonzales, G. J. Zocolo, D. P. Oliveira y M. V. B. Zanoni, «On the spplication of nanostructured electrodes prepared by Ti/TiO₂/WO₃ "Template": A case study of removing toxicity of indigo using visible radiation,» *Chemosphere*, vol. 91, pp. 586-593, 2013.
- [24] H.-X. Li , B. Xu , L. Tang, J.-H. Zhang y Z.-G. Mao, «Reductive decolorization of indigo carmine dye with *Bacillus* sp. MZS10,» *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 103, pp. 30-37, 2015.
- [25] Scientific Volume Imaging B.V, «Visualization - Analysis,» Scientific Volume Imaging, 2018. [En línea]. Available: <https://svi.nl/DeConvolution>. [Último acceso: Julio 2018].
- [26] EPA, «Toxic Substances Control Act (TSCA) Chemical Substance Inventory Volume III,» 1979. [En línea]. Available: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/9101RAUA.TXT?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=1976+Thru+1980&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFi>

eldMonth=&QFieldDay=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=.

[Último acceso: 9 Mayo 2018].

- [27] H. Shifrin, D. Moradov, C. Bejar, S. Schorer-Apelbaum y M. Weinstock, «Novel indoline derivatives prevent inflammation and ulceration in dinitro-benzene sulfonic acid- induced colitis in rats,» *Pharmacological reports*, vol. 68, pp. 1312-1318, 2016.
- [28] M. K. Ghorai y Y. Nanaji, «Synthetic route to chiral indolines via ring-opening/C-N cyclization of activated 2-haloarylaziridines,» *Journal of Organic Chemistry*, vol. 78, pp. 3867-3878, 2013.
- [29] L. Lu, M. Zhao, G.-F. Li, J. Li, T.-N. Wang, D.-B. Li y T.-F. Xu, «Decolorization of synthetic dyes by immobilized spore from *Bacillus amyloliquefaciens*,» *Catalysis Communications*, vol. 26, pp. 58-62, 2012.
- [30] T. N. Ramesh, D. V. Kirana, A. Ashwini y T. R. Manasa, «Calcium hydroxide as low cost adsorbent for the effective removal of indigo carmine dye in water,» *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 21, pp. 165-171, 2015.
- [31] I. Othman, R. M. Mohamed, I. A. Ibrahim y M. M. Mohamed, «Synthesis and modification of ZSM-5 with manganese and lanthanum and their effects on decolorization of indigo carmine dye,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 299, pp. 95-102, 2006.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

1. A partir del análisis por difracción de rayos X se determinó que la cal hidratada comercial adquirida está compuesta en un 92.3% de hidróxido de calcio en su fase cristalina Portlandita, mientras que el restante 7.7% corresponde a carbonato de calcio en la fase cristalina Calcita.
2. Tanto la cal hidratada comercial como el hidróxido de calcio y el carbonato de calcio son materiales con áreas específicas bajas menores a $46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.
3. Con el empleo de cal hidratada se logró una remoción de color del índigo carmín del 97.03% en un tiempo total de 4 horas, que se atribuye a la fase Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) por ser esta con la que se logra una decoloración mayor en las pruebas individuales de los materiales que componen a la cal hidratada comercial.
4. El pH al que se lleva a cabo la decoloración utilizando cal hidratada comercial y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fue de 12, mientras que al utilizar carbonato de calcio el pH se mantiene en 8. Esto se debe a los iones hidróxido del hidróxido de calcio en solución.
5. Mediante el ajuste de pH igual a 12 de la solución de azul índigo carmín se logró una decoloración de 89.7% que se asigna al efecto alcalino de la solución.
6. La decoloración del azul índigo carmín en presencia de cal hidratada comercial se atribuye al rompimiento del grupo cromóforo del colorante gracias al efecto del pH altamente alcalino.
7. Durante la decoloración del azul índigo carmín en presencia de hidróxido de calcio se observa en el espectro de absorción ultravioleta-visible, la generación de compuestos distintos al colorante al aparecer nuevas bandas que indican la generación de nuevos enlaces.
8. La decoloración de la solución índigo carmín en presencia de hidróxido de calcio se debe en mayor parte a la degradación de la molécula del índigo carmín y solo una pequeña parte a la adsorción de este colorante sobre la superficie del material.
9. Es posible la generación de la forma leuco del colorante índigo carmín en presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mediante un proceso de reducción de la molécula del IC, el cual funciona como compuesto intermediario para la posterior formación de ácido indolín sulfónico también mediante un proceso reductivo.

10. Existe poca información sobre los riesgos al medio ambiente y a la salud humana de los compuestos que posiblemente están siendo formados mediante la reducción del índigo carmín.
11. La cal hidratada comercial logró una eficiente decoloración del índigo carmín en solución acuosa, sin embargo, más estudios deben de ser realizados para evaluar los posibles riesgos por la formación de subproductos.