

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



REMOCIÓN DE COLORANTES DE DISOLUCIONES ACUOSAS POR
ADSORCIÓN MEDIANTE EL USO DE ADSORBENTES
PRODUCIDOS A PARTIR DE LEÑA DE
MEZQUITE

Por

MIGUEL ÁNGEL MORA GARZA

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS con
Orientación en Procesos Sustentables

Diciembre, 2010

REMOCIÓN DE COLORANTES DE DISOLUCIONES ACUOSAS POR
ADSORCIÓN MEDIANTE EL USO DE ADSORBENTES
PRODUCIDOS A PARTIR DE LEÑA DE
MEZQUITE

Aprobación de la Tesis

Asesor de Tesis: Dr. Eduardo Soto Regalado

Co-Asesor de Tesis: Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdoba

Sub-Director de Estudios de Postgrado

REMOCIÓN DE COLORANTES DE DISOLUCIONES ACUOSAS POR
ADSORCIÓN MEDIANTE EL USO DE ADSORBENTES
PRODUCIDOS A PARTIR DE LEÑA DE
MEZQUITE

Revisión de la Tesis

Comité de Tesis: Dr. José Ángel Loredo Medrano

Comité de Tesis: Dra. Ma. Teresa Garza Gonzalez

Comité de Tesis: Dr. Ricardo Gómez

AGRADECIMIENTOS

A Dios, Señor de toda creación.

Al Dr. Eduardo Soto Regalado, asesor de de este proyecto que sin su asesoramiento constante, conocimientos y experiencia no hubiera sido posible completar los objetivos marcados.

Al mismo tiempo, al Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova, co-asesor de la tesis, quien también mostró su apoyo y asesoría en este proyecto.

También al “Staff” de grupo de adsorción, Dra. María Teresa Garza González y Dr. Refugio Bernardo García Reyes, que me proporcionaron sus conocimientos y experiencias a lo largo de este trayecto.

Al Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdez, que me permitió trabajar en su laboratorio a cargo para la realización de las pruebas experimentales.

A la Dra. Dra. Leonor María Blanco Jerez por su apoyo en el análisis de UV-Visible. Al Dr. Jorge Ibarra Rodríguez quien me permitió trabajar en su laboratorio para llevar a cabo las pruebas experimentales. A la M.C. Adriana Liñán Montes por la ayuda que me proporcionó en el análisis de FT-IR.

Además, agradezco a todos mis maestros y demás personal de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, que no menciono por temor a no hacerlo con alguno de ellos, que durante mi estancia en la maestría me proporcionaron sus servicios de enseñanza y análisis de muestras utilizadas en este proyecto.

Por último y no menor importante, a todos mis compañeros que compartieron sus experiencias y también a mi familia por su apoyo moral.

¡Gracias a todos!

DEDICATORIA

A mis padres, Miguel y Tere, que desde inicios de mi vida como estudiante me han enseñado los valores que ahora llevo a cabo y me guiaron por el camino del estudio, además de creer siempre en mí.

A mi hermana Marlene, que su compañía siempre se ha agradecido y valorado en toda mi vida.

A mi mejor amiga Mariana, que me enseñó que las cosas suceden en el momento más adecuado, además de mostrarme su amor y amistad incondicional y me ha ayudado a descubrirme cada días más y más.

A mi mejor amigo Jair, que aunque se encuentre lejos, siempre ha mostrado su fidelidad y confianza a lo largo de todos estos años de conocerlo.

A mis mejores amigos Rodrigo, Bejarano, Norman, Karly, Bernardo, Jaime, Carlos y Salomé con los que he pasado momentos muy divertidos y que me han aceptado tal y como soy. A Erika Cedillo, Claudia Tijerina, Nancy, Paty Mares, Astrid y Judith que su compañía en mi estancia de la maestría ha sido muy valorada.

RESUMEN

Miguel Ángel Mora Garza

Fecha de Graduación: Diciembre, 2011

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas

Titulo del Estudio: REMOCIÓN DE COLORANTES DE DISOLUCIONES ACUOSAS POR ADSORCIÓN MEDIANTE EL USO DE ADSORBENTES PRODUCIDOS A PARTIR DE LEÑA DE MEZQUITE

Número de Páginas: 119

Candidato para el Grado de Maestría
en Ciencias con orientación en
Procesos Sustentables

Área de Estudio: Procesos Sustentables

Propósito y Método del Estudio: Los colorantes han sido los compuestos más utilizados en la industria del papel, los cuales no son tóxicos directamente para los organismos vivos, pero suprimen la fotosíntesis en cuerpos de agua. La adsorción es el proceso de remoción de color más económico, pero el costo del adsorbente es elevado, por lo que se ha generado carbón a partir otras fuentes. En este estudio se eliminó el colorante naranja ácido 24 de disoluciones acuosas mediante carbón activado producido a partir de aserrín de madera de mezquite. Se realizaron pruebas preliminares de adsorción con 3 materiales: aserrín de mezquite, carbón tratado térmicamente, y carbón activado con cloruro zinc. Las pruebas se realizaron variando la concentración inicial a 50, 150 y 250 mg/L, a una relación de 0.4 g/mL, pH 5 y temperatura constante. La cinética de adsorción de colorante en carbón con zinc se realizó variando el pH para determinar el tiempo en que se alcanza el equilibrio. Se construyeron las isotermas de adsorción a 30, 45 y 60°C. En los estudios de desorción se determinó el porcentaje de recuperación del colorante.

Contribuciones y Conclusiones: Se concluye con las pruebas preliminares que la capacidad de adsorción se incrementó hasta 6 veces activando el carbón con cloruro de zinc, debido al aumento del área superficial y el volumen de poro. El tamaño de poro disminuyó durante la activación afectando a la velocidad inicial de adsorción, lo cual se observa en la cinética de adsorción alcanzando el equilibrio después de 50 horas. La cinética obedece a una cinética de pseudo segundo orden 1000 y 500 mg/L y pseudo primer orden a 100 mg/L. La capacidad de adsorción no fue afectada al variar el pH, demostrando que no hay interacción entre los grupos funcionales del carbón con los iones del colorante y que la adsorción ocurre por enlaces π - π de anillos aromáticos del colorante y los grupos aromáticos identificados en el FT-IR. El proceso de adsorción resultó ser un proceso físico endotérmico, no espontáneo según el estudio termodinámico, ajustándose al modelo de Freundlich. Se logró la recuperación del adsorbente hasta un 87% utilizando NaOH 0.5 N como eluente.

FIRMA DEL ASESOR: _____
Dr. Eduardo Soto Regalado

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. El Agua Como Reto Global de Sustentabilidad, Seguridad y Riqueza.....	1
1.2. Problemática del Agua en México y en el Mundo.....	2
1.3. Los Contaminantes del Agua en la Biosfera.....	4
1.4. Descripción del Proyecto.....	8
2. ANÁLISIS CRÍTICO DE LA LITERATURA.....	9
2.1. Contaminación del agua.....	9
2.2. Procesos de Tratamiento de Aguas y Aguas Residuales.....	12
2.2.1. Coagulación-Floculación.....	14
2.2.2. Oxidación Avanzada.....	16
2.2.3. Aireación.....	18
2.2.4. Precipitación Química.....	20
2.2.5. Métodos Electroquímicos y Fotoeléctricos.....	21
2.2.6. Adsorción.....	24
2.3. Adsorbentes.....	28
2.3.1. Carbón Activado Comercial.....	29
2.3.2. Biomasa.....	32
2.3.3. Residuos Agroindustriales.....	34
2.3.4. Activación Química.....	37
2.3.5. Activación Física.....	40
2.4. Colorantes.....	42
2.4.1. Colorantes básicos.....	43
2.4.2. Colorantes ácidos.....	44
2.5. Hipótesis.....	47
2.6. Objetivo General.....	47
2.6.1. Objetivos Específicos.....	48

3. METODOLOGÍA.....	49
3.1. Preparación del material.....	49
3.2. Caracterización del material seleccionado.....	49
3.2.1. Análisis elemental.....	49
3.2.2. Análisis termogravimétrico.....	50
3.3. Preparación del material adsorbente.....	50
3.4. Selección de las mejores condiciones de activación.....	52
3.5. Caracterización del material adsorbente.....	52
3.5.1. Punto de carga cero.....	52
3.5.2. Concentración de sitios ácidos y básicos totales.....	55
3.5.3. Área superficial y tamaño de poro.....	58
3.5.4. Microscopía electrónica de barrido.....	59
3.5.5. Espectrometría FT-IR.....	60
3.5.6. Adsorbato (Naranja ácido 24).....	61
3.6. Pruebas Preeliminares de Adsorción.....	62
3.7. Cinética del Proceso de Adsorción.....	63
3.8. Isotermas de Adsorción.....	66
3.9. Análisis termodinámico.....	67
3.10. Desorción del colorante.....	69
3.11. Ajuste a modelos de adsorción.....	71
3.12. Manejo y disposición de residuos.....	73
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	74
4.1. Caracterización del material seleccionado.....	74
4.1.1. Análisis elemental.....	74
4.1.2. Análisis termogravimétrico.....	74
4.2. Caracterización del material adsorbente.....	75
4.2.1. Punto de carga cero.....	75
4.2.2. Concentración de sitios ácidos y básicos totales.....	80
4.2.3. Área superficial y tamaño de poro.....	83
4.2.4. Microscopía electrónica de barrido.....	85
4.2.5. Espectrometría FT-IR.....	89
4.2.6. Adsorbato (Naranja ácido 24).....	93
4.3. Pruebas Preeliminares de Adsorción.....	94
4.4. Cinética del Proceso de Adsorción.....	95
4.5. Isotermas de Adsorción.....	98
4.6. Análisis termodinámico.....	101
4.7. Desorción del colorante.....	103
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	106
5.1. Conclusiones.....	106
5.2. Recomendaciones.....	110
REFERENCIAS.....	111

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1. Volumen de HCl 0.1N / NaOH 0.1N utilizado en las soluciones para determinar el pH _{pcc}	54
2. Grupos funcionales del carbón y sus constantes de equilibrio.....	79
3. Propiedades físicas del carbón C1 y C2.....	84
4. Resultados de análisis de correlación para cada modelo cinético.....	97
5. Parámetros de los modelos de adsorción.....	99
6. Determinación de parámetros termodinámicos.....	101
7. Resultados de la recuperación de adsorbente.....	104
8. Resultados del segundo ciclo de recuperación del adsorbente.....	105

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Distribución geográfica de <i>Prosopis</i> spp. en el territorio mexicano.....	37
2. Estructura molecular del azul básico.....	44
3. Estructura molecular del azul ácido 78.....	45
4. Estructura molecular del naranja ácido 24.....	45
5. Análisis termogravimétrico de aserrín de mezquite.....	51
6. Grupos funcionales comúnmente encontrados en la superficie del carbón activado.....	56
7. Análisis TGA/DTA de <i>Prosopis</i> sp.....	75
8. pH contra solución de HCl/NaOH para Aserrín de mezquite.....	76
9. pH contra solución de HCl/NaOH para Carbón sin activar, C1.....	76
10. pH contra solución de HCl/NaOH para Carbón activado, C2.....	77
11. Iones liberados para las muestras de Aserrín, C1 y C2.....	78
12. Titulación para determinación de sitios básicos para el carbón C1.....	80
13. Titulación para determinación de sitios básicos para el carbón C2.....	81
14. Titulación para determinación de sitios ácidos para el carbón C1.....	82
15. Titulación para determinación de sitios ácidos para el carbón C2.....	82
16. Distribución de tamaño de poro del carbón C1.....	84

17. Distribución de tamaño de poro del carbón C2.....	85
18. Imágenes SEM de a) aserrín, b) aserrín con zinc, c) C1 y d) C2.....	86
19. Patrones EDX de a) aserrín y b) aserrín impregnado con ZnCl ₂	87
20. Patrón EDX del carbón activado con cloruro de zinc.....	88
21. Espectro de transmitancia del Naranja Ácido 24.....	89
22. Espectros de transmitancia de C1 antes y después de la adsorción...	90
23. Espectros de transmitancia de C2 antes y después de la adsorción...	91
24. Capacidad de adsorción para aserrín (A), carbón sin activar (C1) y carbón activado (C2).....	95
25. Capacidad de adsorción en el equilibrio a distintos valores de pH.....	96
26. Ajuste de cinética de adsorción a modelos cinéticos.....	98
27. Ajuste de las isothermas de adsorción al modelo de Freundlich.....	100
28. Determinación de parámetros termodinámicos.....	102

NOMENCLATURA

°C	Grado Celsius
%	Porcentaje
Å	Angstrom
µL	Microlitros
π	Pi
ad.	Adsorbente
B.	Blanco
BET	Braunauer, Emmet y Teller
BJH	Barrett, Joyner and Halenda
C	Concentración
C1	Carbón tratado térmicamente
C2	Carbón activado con cloruro de zinc
DBO	Demanda bioquímica de Oxígeno
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DQO	Demanda Química de Oxígeno
DTA	Análisis térmico diferencial
Ec.	Ecuación

EDX	Dispersión de energías de rayos-X
etc.	Etcétera
eq	Equivalentes
<i>et al</i>	Y colaboradores
g	Gramo
FTIR	Espectroscopia de IR con transformada de Fourier
h	Horas
kg	Kilogramo
kJ	KiloJoule
km ³	Kilómetros cúbicos
L	Litro
log	Logaritmo base 10
ln	Logaritmo natural
M	Concentración molar
m ²	Metro cuadrado
meq	Miliequivalente
mg	Miligramo
min	Minutos
mL	Mililitro
K	Grados Kelvin
N	Concentración normal
nm	Nanómetro
NA24	Naranja Ácido 24

No.	Número
PCC	Punto de carga cero
pH	Potencial del ión hidrógeno
pKa	Constante de equilibrio
pp.	Páginas
q	Capacidad de adsorción
R	Coefficiente de correlación
rpm	Revoluciones por minuto
SEM	Microscopía electrónica de barrido
spp	Toda especie
SST	Sólidos suspendidos totales
sln.	Solución
t	Tiempo
TGA	Termogravimétrico
UV	Ultravioleta
Zn	Zinc

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. El Agua Como Reto Global de Sustentabilidad, Seguridad y Riqueza

El agua es uno de los compuestos más abundantes en la naturaleza cubriendo aproximadamente tres cuartas partes de la superficie del planeta¹. Es uno de los recursos más importantes para la vida en el planeta y los seres humanos dependemos de ella no sólo para el consumo doméstico, sino también para el funcionamiento y la continuidad de la actividad agrícola e industrial¹.

El tema del agua es uno de los más importantes de la agenda ambiental mundial. Además de su importancia para el funcionamiento de los ecosistemas y el mantenimiento de la biodiversidad, se relaciona con la salud, la seguridad alimentaria y humana, la subsistencia y el desarrollo socioeconómico¹.

Hay factores que limitan la cantidad de agua disponible para consumo humano. Aproximadamente de los 1,400 millones de kilómetros cúbicos de agua en el planeta¹, cerca del 97% del agua total se encuentra en mares y otros cuerpos de agua salina, inutilizables para diferentes propósitos, un 2% se

encuentra inaccesible en témpanos de hielo, glaciares, en la atmósfera, o mezclada en el suelo, de tal forma que solo se cuenta con menos de 1% para el desarrollo y sostenimiento de la vida humana².

En México, el volumen promedio de agua que se obtiene por precipitación cada año es de mil 488 km³ de los cuales el 72.5% regresa a la atmósfera por evaporación. Con objeto de asegurar el suministro de agua para los diferentes usos en todo el país, se ha construido una importante red de infraestructura hidráulica en forma de presas y embalses, sin embargo, cerca del 80% del agua se descarga al mar sin haberse consumido, además de la evaporación. En el año 2007, el volumen almacenado alcanzó los 80 mil 876 millones de metros cúbicos¹.

1.2. Problemática del Agua en México y en el Mundo

Con el objetivo de producir más alimentos, energía y proporcionar servicios a una población cada vez más numerosa, la demanda por el líquido ha crecido significativamente y no ha podido ser cubierta. En el año 2007, alrededor de 2 mil 600 millones de personas en el mundo no tuvieron acceso a servicios de agua potable. Según pronósticos, alrededor del año 2025, cerca de mil 800 millones de personas vivirán en países o regiones con completa escasez de agua¹.

Además de lo anterior, muchas de las actividades humanas amenazan la calidad del agua causando problemas de contaminación sobre este elemento natural, algunas de estas actividades son realizadas por muchas generaciones, limitando aún más el agua disponible para consumo humano³.

Desde tiempos remotos el hombre ha utilizado los ríos y corrientes de agua como transporte, sin embargo, también vertían sus residuos en ellos. Los ríos poseen la capacidad natural para eliminar dichos desechos y restaurarse, pero el crecimiento de la población ha provocado que dicha capacidad de recuperación se vea sobrecargada y evitando que los cuerpos de agua puedan limpiarse³.

La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente define como contaminación a “la presencia en el ambiente de uno o más contaminantes de cualquier combinación de ellos que cause desequilibrio ecológico” y como contaminante a “toda materia o energía en cualesquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora, fauna o cualquier elemento natural, altere o modifique su composición y condición natural”⁴.

El paso acelerado de la industrialización, crecimiento de la población y la urbanización no planeada, han contribuido a la contaminación del agua y suelo, de las cuales, las principales causas se deben a la descarga de desechos industriales no tratados provenientes de efluentes de industrias y campos de

agricultura. Se estima que en los países en vías de desarrollo se vierten a los ríos u otras corrientes superficiales cerca del 90% de las aguas residuales sin previo tratamiento, lo que acarrea problemas a la salud ^{1,5}. Más del 50% de las enfermedades ocurridas en los países en vías de desarrollo están relacionadas a la contaminación del agua ⁶. Los desechos de agua pueden ser tóxicos a la vida acuática y provocan que el agua natural sea inapropiada como fuente de agua potable ⁵.

1.3. Los Contaminantes del Agua en la Biósfera

Las aguas residuales de origen urbano provienen de las viviendas, edificios públicos y de los escurrimientos urbanos que se colecta en el drenaje, así como las descargas de aguas de industrias farmacéuticas, refinería de petróleo, procesamiento de metales y textiles. Sus principales contaminantes son los nutrientes (nitrógeno y fósforo), organismos patógenos (bacterias y virus), materia orgánica biodegradable, metales pesados, sustancias químicas orgánicas sintéticas, hormonas, productos farmacéuticos y colorantes. Muchas de las sustancias contaminantes pueden ser absorbidas y acumularse en los tejidos de los organismos acuáticos (tanto plantas como animales), afectando en consecuencia la cadena trófica, la abundancia de las especies y la estructura de las comunidades biológicas ^{1,7}.

Cualquier sustancia química puede convertirse en contaminante del agua causando varios efectos tanto en el ecosistema como en la salud si está presente en los cuerpos de agua.

Algunos metales pesados como el plomo, cromo, níquel, cadmio, zinc, cobre, mercurio, entre otros, son encontrados en las descargas de agua de actividades de minería, manufactura de baterías, refinación del petróleo, industrias de la pintura, de pesticidas, imprentas, etc. Los metales pesados no son biodegradables y tienen efectos acumulativos en los tejidos vivos, causando problemas a la salud ⁸.

Los fenoles como contaminantes encontrados en los efluentes causan sabor y olor desagradables en el agua para beber. La mayor fuente es en la producción de pintura, pesticidas, resinas poliméricas y en industrias derivadas del petróleo. Los fenoles son en su mayor parte biodegradables, pero es dañino para los organismos a bajas concentraciones, y a altas concentraciones es tóxico y mutagénico y puede ser absorbido a través de la piel ⁹.

Las descargas que contienen químicos orgánicos biodegradables también actúan como contaminantes, no por contener químicos tóxicos, sino porque provee alimento a microorganismos que se multiplican rápidamente y consumen el oxígeno disuelto en el agua lo cual lleva a la muerte de organismos más grandes como los peces ¹⁰.

Los retardadores de flama bromados son sustancias persistentes y acumulativas en cuerpos de agua, pero no son considerados como altamente tóxicos, ya que muestran baja toxicidad en ratas y no muestran evidencia de mutaciones. Sin embargo, en estudios recientes se ha indicado que dichos productos pueden alterar el sistema hormonal (estrogénico y tiroideo) en humanos ¹¹.

Los pesticidas como el DDT, detergentes y productos derivados presentes en agua destinado a consumo humano, han mostrado evidencia de causar efectos adversos en el sistema reproductivo de los humanos y la vida salvaje, además de provocar cáncer de testículo y anomalías ¹²⁻¹⁴.

Otro contaminante detectado frecuentemente en los cuerpos de agua son los fosfatos, que provienen de fertilizantes y de detergentes, aunque también se generan por la erosión del suelo y la materia orgánica en descomposición que descargan industrias, hogares y granjas de animales domésticos. Aun cuando no se considera tóxico para los humanos y los animales, los fosfatos pueden tener efectos negativos indirectos a través de la eutroficación de los cuerpos de agua superficiales, lo que implica el crecimiento de algas y el abatimiento del oxígeno disuelto ¹. Además, altas concentraciones de fosfato contribuyen al aumento de la flora acuática, disolviendo el oxígeno y matando varias especies de peces y otros animales acuáticos ¹⁵.

Los nitratos son componentes de los fertilizantes que pueden originarse también de la oxidación del amonio (NH_4^+). Tienen efectos adversos en la salud humana, causando cianosis y hasta asfixia¹.

La contaminación por aceite y petróleo, derivada por derrames, fugas o por operaciones petroleras, es dañina para el ambiente, ya que la mayoría de las especies acuáticas son susceptibles al contacto directo con los hidrocarburos y sus derivados¹.

Las descargas industriales provienen principalmente de las industrias química, azucarera, minera, petrolera, del hierro y acero, celulosa, papelera, textil y agrícola. Si se considera la materia orgánica descargada, las industrias que aportan los mayores volúmenes son la azucarera (28%), petrolera (19%) y la agropecuaria¹.

Las aguas residuales que contienen colorantes provienen de la industria textilera, de fabricación de colorantes, de cosméticos, del papel y teñido de alimentos, principalmente^{9,16}. Los colorantes más utilizados a nivel mundial son los colorantes aniónicos en un 52%, seguido por los colorantes básicos con un 28%¹⁷. Se ha reportado que aproximadamente cien tonos diferentes de colorantes por año se han descargado a corrientes de agua. Los fabricantes y usuarios de colorantes están interesados en colorantes más estables y de fácil impregnación, por lo que son más difíciles de remover de las aguas residuales siendo resistentes a la luz, la oxidación y biodegradación¹⁷⁻¹⁹.

Los colorantes provocan efectos negativos en el agua, ya que, inclusive en bajas concentraciones, la presencia de colorantes en el agua es altamente visible e indeseable, y tienen la habilidad de absorber y reflejar los rayos solares que caen sobre la superficie del agua, interfiriendo en el crecimiento de bacterias a niveles insuficientes para degradar las impurezas así como inhibir potencialmente la fotosíntesis^{20,21}. Algunos colorantes pueden causar daños a humanos y animales como quemaduras de ojos, si es por contacto directo, dificultad al respirar, si es inhalado, o náusea, vómito, confusión mental en caso de que sea ingerido²². Otros son cancerígenos para el ser humano⁴⁹ y dañar la estética del ambiente¹⁹. En algunas ocasiones, estos colorantes pueden descomponerse y formar sustancias dañinas como el ozono, aminas aromáticas y otros radicales libres, los cuales son tóxicos^{7,17,21}.

1.4. Descripción del Proyecto

En este proyecto se estudió la adsorción del colorante naranja ácido 24, siendo uno de los colorantes más empleados por la industria textilera y de colorantes y encontrándose en sus descargas a una razón de hasta 1000 mg/L de solución²³. Para ello, se utilizó carbón activado partiendo de leña de mezquite (*prosopis* spp.) proveniente del estado de Tamaulipas activándolo con cloruro de zinc al 20% en peso, lo que incrementó su capacidad de adsorción hasta 5 veces más en comparación con el carbón sin activar.

CAPÍTULO 2

ANÁLISIS CRÍTICO DE LA LITERATURA

2.1. Contaminación del Agua

El agua puede contaminarse de diversas formas como son: contaminación estética, presencia de color y aroma; temperatura; escasez de oxígeno; toxicidad por diferentes compuestos; acidez y alcalinidad; y la eutroficación cuando hay presencia de nutrientes los cuales aceleran el crecimiento de algunos organismos¹⁰.

Existen diferentes tipos de contaminantes que provienen en su mayor parte de la industria y éstos deben ser removidos antes de descargarlos a los cuerpos de agua. A continuación se mencionan algunos ejemplos:

- Agentes patógenos, como bacterias, virus protozoarios, parásitos que entran al agua proveniente de desechos orgánicos, causando enfermedades tanto a la población humana como a los seres vivos en general.
- Desechos orgánicos, mismos que son descompuestos por bacterias las cuales consumen oxígeno para biodegradarlos. Si se encuentran

poblaciones grandes de bacterias, pueden agotar el oxígeno, matando así a las formas de vida acuáticas.

- Sustancias químicas inorgánicas, ácidos, sales, compuestos de metales tóxicos como el mercurio y el plomo los cuales causan daños graves a los seres vivos, disminuir los rendimientos agrícolas y corroer los equipos en donde se hace uso de esta agua.
- Compuestos orgánicos, como el petróleo, gasolina, plásticos, disolventes, detergentes, etc., los cuales permanecen por períodos largos en el agua al ser no-biodegradables.
- Sedimentos y materiales suspendidos, los cuales al ser levantados por las corrientes de agua provocan turbidez en el agua dificultando la vida de algunos organismos y los sedimentos que obstruyen canales, ríos y puertos.
- Sustancias radiactivas, los cuales provocan alteraciones en los tejidos de los organismos ya que son sustancias cancerígenas;
- Contaminación térmica, agua caliente desechada, este tipo de contaminación disminuye la capacidad del agua para contener oxígeno y afectando la vida de los organismos¹⁰.
- Contaminación por colorantes, los efluentes que los contienen, provienen de las industrias textil y de colorantes, los cuales descargan a ríos, afectando la vida acuática aún en bajas concentraciones, no tanto por su toxicidad sino impide el paso de la luz natural e inhibe la fotosíntesis de las plantas acuáticas²⁴.

Algunas de las causas más comunes de contaminación del agua son por escurrimiento de agua de lluvia, descargas domésticas, descargas industriales, derrames y la construcción de estructuras de control de agua como las presas³.

El agua de lluvia no es pura, ya que arrastra polvo, gases y otras sustancias de la atmósfera, adicionalmente al ponerse en contacto con el suelo, arrastra otro tipo de contaminantes como son: aceite, gasolina, pesticidas, fertilizantes, desechos de animales, etc., provenientes de las carreteras y de los campos agrícolas. En áreas industriales el agua de lluvia recolecta también algunos contaminantes y continúan su flujo hasta llegar a los cuerpos de agua como lagos, ríos, etc. Las descargas provenientes de campos agrícolas contienen material orgánico y bacterias de los desechos animales; las descargas con fósforo han contribuido al crecimiento desmesurado de grandes cantidades de algas; y aquellas con contenido de suelos erosionados dañan el hábitat de varias especies de peces³.

Las descargas industriales de agua son aún mayores e inclusive podrían contener materiales más tóxicos. La mayoría de las industrias manufactureras utilizan agua durante la producción, procesadores de comida, manufactura de equipo electrónico, de metales raros, textiles, farmacéuticos, molinos de pulpa y papel, fabricación de colorantes, y fabricación de químicos. Dichas plantas deben tratar continuamente el agua utilizada durante su proceso antes de su descarga para prevenir la contaminación del agua. Estos sistemas de

tratamiento generalmente eliminan más del noventa por ciento de los materiales sólidos y orgánicos en sus desechos, pero presentan también otros problemas específicos al eliminar los metales o neutralizando ácidos ¹⁰.

Los problemas de contaminación del agua pueden provenir por: 1) operación inapropiada o falta de desarrollo del sistema de tratamiento, 2) condiciones adversas causadas por el diez por ciento o más de sólidos, orgánicos, y otros materiales que no pueden ser eliminados a través de sistemas de tratamiento estándar, y 3) químicos específicos que son tóxicos a bajas concentraciones y difíciles de eliminar completamente ¹⁰.

2.2. Procesos de Tratamiento de Aguas y Aguas Residuales

El tratamiento de aguas es una de las formas más antiguas de protección para la salud humana. Desde hace muchos años, el hombre ha tratado el agua para eliminar residuos que pudieran encontrarse en ella de tal manera que se reducen los riesgos a la salud y mejoran su calidad en cuanto a apariencia, olor, color y sabor ².

Muchas industrias utilizan agua en sus procesos, por lo cual, deben remover los contaminantes añadidos al agua antes de su descarga. Las técnicas utilizadas para el tratamiento de aguas municipales son muy similares de comunidad en comunidad, sin embargo, en el caso de las plantas industriales,

debido a que cada una emplea un proceso diferente, es necesario contar técnicas de tratamiento específicas³. Dichos tratamientos son complicados ya que las plantas presentan efluentes con composiciones variables en cuanto a componentes orgánicos e inorgánicos, acidez o basicidad extrema, presencia de sustancias volátiles, etc., por lo que son pocos los tratamientos que además de cumplir con la remoción de contaminantes, cumplan también con ser económicos, sean flexibles en cuanto al flujo del efluente y de carga de contaminante, continuidad del sistema, y de fácil manejo²⁵.

En los países en desarrollo es poco común que el agua residual reciba tratamiento. Entre 85 y 95% del agua residual en el mundo es descargada directamente a los ríos, lagos y océanos sin recibir ningún tratamiento previo^{1,19,24,26}.

Los sistemas de tratamiento de aguas residuales se pueden dividir en tres niveles: 1) tratamiento primario, 2) tratamiento secundario, y 3) tratamiento terciario.

El tratamiento primario prepara el agua residual para tratamiento biológico²⁷. Se emplea para la eliminación de sólidos en suspensión y los materiales flotantes. El cribado, sedimentación, floculación separación de aceites, homogenización y neutralización, son algunas operaciones que entran en este nivel de tratamiento de aguas²⁸.

El tratamiento secundario comprende tratamientos biológicos convencionales como lodos activados, aireación, estabilización por contacto, filtros biológicos, discos biológicos o tratamientos anaerobios²⁸. En este tratamiento se emplean organismos vivos para provocar cambios químicos y eliminar los contaminantes².

Los procesos primario y secundario manejan la mayor parte de las aguas residuales. Estos procesos son básicamente los mismos en la mayoría de las plantas industriales²⁷.

El objetivo principal del tratamiento terciario es la eliminación de contaminantes que no se eliminan con los tratamientos biológicos convencionales y para remover contaminantes más específicos²⁷. En este nivel entran los siguientes procesos: microtamizado, filtración, sedimentación y coagulación, adsorción, intercambio iónico, ósmosis inversa, electrodiálisis, cloración y ozonización, procesos de reducción de nutrientes, entre otros²⁸.

2.2.1. Coagulación-Floculación

El agua residual a tratar en procesos de coagulación-floculación puede contener sustancias en forma suspendida o coloidal. Los coloides son partículas con tamaño en un rango de 0.1 a 1 nanómetros. Estas partículas no se sedimentan y no pueden ser removidas por procesos de tratamiento de aguas

convencionales. Para este tipo de sustancias, se emplean los procesos de coagulación y floculación²⁷.

La coagulación y floculación son dos procesos dentro de la etapa de clarificación del agua. En esta etapa y con la ayuda de agentes coagulantes y floculantes, las partículas se aglutinan en pequeñas masas llamadas flóculos, el tamaño de éstas debe ser tal que su peso específico supere a la del agua y puedan precipitar. La coagulación se refiere al proceso de desestabilización de las partículas suspendidas de modos que se reduzcan las fuerzas de separación entre ellas, y la floculación tiene relación con los fenómenos de transporte del líquido para que las partículas hagan contacto. Esto implica la formación de puentes químicos entre partículas de modo que se forme una malla de coágulos, la cual será tridimensional y porosa, lo suficientemente pesada como para sedimentar²⁹.

Los procesos de coagulación y floculación se han probado en varios estudios con diferentes materiales, uno de ellos fue utilizando como un coagulante/floculante el cloruro de polialuminio y alumbre, para eliminar el colorante rojo ácido 398, logrando una eficiencia de hasta un 80% con el cloruro de polialuminio y del 60% con el alumbre. La concentración inicial del colorante varió de 25 a 250 mg/L, donde el porcentaje de remoción se incrementó hasta los 100 mg/L y luego disminuyó. Las pruebas fueron realizadas a escala laboratorio en equipo de prueba de jarras³⁰.

En otro estudio, con el fin de remover materia orgánica, fósforo total y sólidos suspendidos total, se usaron como coagulantes el cloruro férrico y polielectrolito orgánico. A través de pruebas de jarras, se lograron los porcentajes de remoción de 73, 95 y 97 % para el DQO, fósforo total y SST, respectivamente utilizando el cloruro férrico, y 91, 99 y 97% utilizando el polielectrolito. Las muestras de agua provenían de una industria productora de jugos, el cual mostró como datos iniciales 1,620 mg/L de sólidos suspendidos total, 1,750 mg/L de DQO y 89.5 mg de fósforo/L³¹.

Este proceso se ha convertido en una práctica habitual por la reducción de dimensiones del equipo y el costo que pueden lograr con una dosificación adecuada de los reactivos, sin embargo, determinar la dosis óptima es complicada e incluye varios aspectos económicos como los costos del agente de floculación³².

2.2.2. Oxidación Avanzada

En el tratamiento de aguas se utiliza la oxidación para varios propósitos, ya que es una reacción en la cual las sustancias pierden electrones e incrementan su carga². Las sustancias oxidantes se utilizan para eliminar olores, sabores desagradables, para remover fierro, manganeso, azufre, color, sabor, olor y orgánicos sintéticos como los herbicidas y los pesticidas²⁹.

Los oxidantes más comúnmente utilizados son el dióxido de carbono, el ozono, el permanganato de potasio y el cloro².

La cloración es un proceso muy usado en el tratamiento de aguas residuales industriales y urbanas. Su objetivo es el de desinfección, reducción de DBO, eliminación o reducción de colorantes y olores, oxidación de iones metálicos y de cianuros²⁸.

La oxidación química con ozono es un método efectivo, ya que el ozono reacciona fácilmente con los productos orgánicos, la formación de espuma se reduce, y se convierte en oxígeno una vez que ha reaccionado. Dicho oxígeno es beneficioso y ayuda a mantener la vida acuática, por el contrario, el cloro permanece en el efluente y se convierte en contaminante²⁸.

El proceso de oxidación Fenton⁶⁷ consiste en utilizar fierro (II) y peróxido de hidrógeno, donde el fierro (II) reacciona con el peróxido para generar radicales hidroxilos (-OH) los cuales forman un fuerte oxidante. Este proceso elimina principalmente contaminantes orgánicos. Cortez y colaboradores (2009) emplearon este método para eliminar la demanda química de oxígeno. Las condiciones que utilizaron fueron de razón molar de 3 de peróxido a fierro (II), dosis de fierro (II) de 4 mmol/L, pH inicial de 3 y tiempo de reacción de 40 minutos, logrando un porcentaje de remoción de DQO de 60.9% a una concentración inicial de 93 mg/L³³.

Se realizó un estudio empleando la ozonificación para remover el color de un efluente de una empresa del giro textil. En dicho estudio, tres soluciones acuosas diferentes de colorantes textiles son tratadas con ozono. La concentración inicial para cada solución fue de 90 a 225 mg/L para negro reactivo 5, 12.5 a 75 mg/L para rojo directo 28 y 5-12.5 mg/L para el verde básico 4. Como resultado se obtuvo la eliminación total de dichos colorantes, pero se presentó la acumulación de ácido oxálico y malónico de baja toxicidad³⁴.

Arróyave y colaboradores (2009) emplearon la fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio y lámpara de luz ultravioleta para mineralizar el colorante tartazina proveniente de la industria de alimentos. Las pruebas se realizaron utilizando un caudal que transportada 0.05 L/s de la solución de tartrazina a una concentración de 100 mg/L a pH 5, logrando mineralizar el 93.8% del colorante, utilizando una combinación de 0 mg/L de dióxido de titanio y 0.2% en volumen de peróxido de hidrógeno³⁵.

Otro estudio donde se utilizó un proceso de oxidación avanzada, fue el propuesto por García y colaboradores (2006), quienes utilizaron peróxido de hidrógeno y sulfato de sodio para degradar el colorante rojo vegetal a una concentración de 168 mg/L y un pH de 4. Se alcanzó el 100% de remoción a los 25 min de iniciado el experimento³⁶.

La principal ventaja de estos procesos es que se alcanzan altos valores de desmineralización de contaminantes en un periodo de tiempo relativamente corto, pero su desventaja es que los costos de operación son muy altos ³⁷.

2.2.3. Aireación

La aireación se refiere a cualquier proceso donde el agua y el aire se ponen en contacto para remover sustancias volátiles como sulfuro de hidrógeno o amoníaco, transferir oxígeno a procesos de tratamiento biológico, y eliminar solventes de aguas residuales¹⁰. Este tratamiento es recomendado para las aguas subterráneas donde no hay presencia de oxígeno y en las cuales se encuentran altas concentraciones de bióxido de carbono, metano, sulfuro de hidrógeno, fierro y manganeso².

Este método tiene la desventaja de ser costoso por su instalación, además de que las resinas son vulnerables a la oxidación por agentes químicos y son afectados por la presencia de iones magnesio y calcio²⁵.

La desmineralización es un proceso de intercambio iónico que remueve los sólidos disueltos de los suministros de agua. Dichos sólidos contienen tanto aniones como cationes. Estas resinas, presentan intercambio de iones hidronio y se dividen en ácidos fuertes y ácidos débiles. Lo mismo sucede con los iones oxhidrilo que se dividen en bases fuertes y débiles. Este proceso puede

remover arsénico, cadmio, bario, cromo, flúor, plomo, mercurio, nitratos, selenio, plata, cobre, fierro, manganeso, sulfatos y zinc. Este proceso es simple y de baja inversión. Su desventaja es el alto requerimiento químico para regenerar las resinas y disponer los residuos, por lo que este proceso es adecuado para sistemas reducidos de tratamiento de aguas².

Rasheed (2005) aplicó en su estudio el proceso de intercambio iónico para retener iones de flúor de soluciones de 1, 5, 10, 20 y 50 mg de F/L en una columna. Los experimentos mostraron una recolecta de flúor a bajas concentraciones en muestras de agua alcanzando un porcentaje de recuperación de más de 96%. Como intercambiadores se utilizaron el oxiclورو de zirconio oxihidratado y etanolamina³⁸.

2.2.4. Precipitación Química

La precipitación química consiste en añadir productos químicos al agua residual para conseguir que éstos alteren el estado físico de los sólidos disueltos o en suspensión y eliminarlos por sedimentación. De este proceso, se pueden eliminar del 80 al 90% de los sólidos suspendidos totales, 40 a 70% de DBO, 30 a 60% de DQO y del 80 al 90% de las bacterias. Se utiliza principalmente para eliminar metales pesados y otros contaminantes como el fósforo y las sustancias orgánicas disueltas³⁹.

En cuanto al procedimiento de depuración, se tienen dos problemas, uno que el volumen de los lodos obtenidos es más elevado que mediante los procesos biológicos, y la precipitación de algunos metales pesados pueden producir problemas de estabilización en el tratamiento anaerobio de los lodos³⁹. Otro problema, es que los reactivos empleados para la precipitación, aumentarán la concentración de estos reactivos en el agua residual y no podrán reutilizarse³⁹. Este proceso, en si, es efectivo y económico sólo cuando se manejan contaminantes a concentraciones relativamente altas³⁵.

Los productos químicos más utilizados son el sulfato de aluminio hidratado, sulfato ferroso hidratado y sales férricas como el cloruro y el sulfato³⁹.

Felissia y colaboradores (2008), utilizaron la precipitación química para remover el DQO del agua residual proveniente de una fábrica de pulpas quimimecánicas y semiquímicas. Utilizaron como agente el sulfato de aluminio, logrando un porcentaje de remoción del 46.7% de DQO y 46% de DBO, de una concentración inicial de 2,200 mg/L, con una dosificación óptima de 0.4 mg de sulfato de aluminio por mg de DQO⁴⁰.

Con el fin de obtener precipitación de colorantes, Ali y colaboradores utilizaron una solución de líquida al 1.7% en peso de hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolium. Dicha sustancia fue añadida a una solución de colorantes catiónicos, entre ellos el naranja de acridina, azul de metileno,

safranina, azul nilo, rojo neutral y cloruro de pinacínol, a concentraciones de 1.5 mM, logrando un porcentaje de recuperación de los seis colorantes del 99% a condiciones de pH de 7 ⁴¹.

2.2.5. Métodos Electroquímicos y Fotoeléctricos

El tratamiento electroquímico ha sido útil en la eliminación de compuestos orgánicos, especialmente colorantes con grupos funcionales activos electrolíticamente o que pueden coagularse por la presencia de iones metálicos generados en el electrodo⁴².

En estos procesos, tanto la electrooxidación como la electrocoagulación no se introducen sustancias extrañas adicionales al efluente, lo cual permite no sólo controlar la concentración de sales sino también facilita el control de la cantidad de reactivo, cuya adición al sistema se dosifica electroquímicamente. Además, la producción anódica de oxígeno permite introducir un factor de oxidación química adicional⁴².

La electrólisis es una técnica de recuperación que produce normalmente un efluente que requiere un tratamiento posterior por precipitación o por otros métodos. La electrólisis consiste en el uso de dos electrodos, cátodo y ánodo que son capaces de movilizar los cationes hacia el ánodo (negativo) y los aniones hacia el cátodo (positivo) mediante la acción de un campo eléctrico.

Esta técnica tiene el inconveniente de la presencia de otros contaminantes que pueden interferir en la deposición sobre los electrodos²⁵.

La electrodiálisis es la desmineralización de agua utilizando los principios de ósmosis, pero con la influencia de un campo eléctrico de corriente directa. Los minerales se disocian en cationes y aniones cuantían en el agua. El electrodo positivo llamado ánodo, atrae los aniones y el electrodo negativo, cátodo, atrae los cationes².

La fotocatalisis es una reacción fotoquímica que involucra la absorción de luz ultravioleta por parte de un catalizador o sustrato consistente en un material semiconductor. Durante el proceso tienen lugar reacciones tanto de oxidación como de reducción. Para llevar a cabo la fotocatalisis es necesaria la activación del material semiconductor (TiO_2) mediante radiación ultravioleta a unas longitudes de onda adecuadas.

Mediante esta tecnología se generan oxidantes como el ión hidroxilo el cual en medio acuoso, reaccionan con los contaminantes orgánicos degradándolos a anhídrido carbónico y agua más Compuestos Inorgánicos. Además, se genera un importante efecto biocida con desinfecciones superiores al 99.9% de efectividad en eliminación de aerobios, bacterias, virus y todo tipo de organismos patógenos sin utilizar ningún agente químico.

El tratamiento de fotocátalisis es adecuado para desinfección de agua residual o agua de proceso industrial y además, debido a su carácter oxidante y la facilidad para romper enlaces saturados, puede usarse como pre-tratamiento a otro tipo de oxidación con el objetivo de reducir DQO en aguas poco biodegradables y con dificultad para ser oxidadas con los métodos convencionales⁴³.

Se reporta el uso de la electroquímica como tecnología de eliminación de color, fue realizado por M. T. León y colaboradores (2009), donde eliminaron el naranja ácido 24 utilizando un cátodo de acero inoxidable, un ánodo con recubierta de Ir-Sn y un electrolito de sulfato de sodio y cloruro de sodio. La solución de colorante tenía una concentración inicial de 250-500 mg/L, la del electrolito fue de 10 g/L de sulfato de sodio y de 5 g/L de cloruro de sodio. Se alcanzó una remoción del 90%, lo que corresponde a una remoción de 325 mg/L⁴⁴.

2.2.6. Adsorción

La adsorción se define como la atracción y acumulación de una sustancia sobre la superficie de otra². Una capa de moléculas de soluto se acumula en la superficie del sólido debido al desequilibrio de las fuerzas superficiales. En el interior, las moléculas son rodeadas por moléculas similares y sujetas a fuerzas de atracción. Debido a que estas fuerzas residuales son elevadas, pueden

atrapar moléculas de un soluto que se halle en contacto con el sólido, conocido como adsorción física o de Van der Waals²⁸.

La adsorción química o quimiadsorción es debida a fuerzas de naturaleza química y es un proceso que depende de la temperatura, la naturaleza química del sólido y la concentración del adsorbato²⁵.

Los adsorbentes combinan los procesos químicos y físicos para eliminar contaminantes orgánicos y los compuestos que imparten color, sabor y olor al agua⁴⁵.

La capacidad de adsorción es función del área superficial del adsorbente, a mayor superficie mayor número de fuerzas residuales no equilibradas para la adsorción²⁸. En el tratamiento de aguas se utilizan comúnmente el carbón y la alúmina activados, y se utilizan para remover arsénico y contaminantes orgánicos².

Tres pasos son necesarios en todos los procesos de adsorción: 1) Contacto del fluido (adsorbato) con el adsorbente sólido, 2) Separación del fluido no adsorbido por el adsorbente, y 3) Regeneración del adsorbente removiendo el adsorbato o cambiando el adsorbente usado por un material nuevo⁴⁶.

Las ventajas de este proceso como tratamiento de agua residual son: por su capacidad para trabajar eficazmente a concentraciones bajas de contaminante,

su flexibilidad frente a variaciones de caudal y concentración, sus moderadas necesidades de espacio, la facilidad de automatización, la posibilidad de regenerar el adsorbente y la posibilidad de recuperar sustancias retenidas⁴⁷.

Este proceso no altera la composición original del agua y no genera residuos contaminantes en comparación como otros procesos como la cloración, ozonización, coagulación, floculación y la precipitación química⁴⁸. Comparando la adsorción con otros procesos donde se requiere la administración extra de energía como en la aireación y en la electroquímica, este proceso es de bajo consumo energético.

La biosorción es el proceso de retención de contaminantes por adsorción utilizando adsorbentes de biomasa inactivas. El término bioacumulación describe un proceso activo, donde la eliminación del contaminante requiere de la actividad metabólica de un organismo vivo. Un proceso de biosorción involucra una fase sólida (biosorbente) y una líquida (disolución) que contiene las especies disueltas que se desean retener como los metales²⁵.

Diversos trabajos se han realizado utilizando este proceso y empleando diferentes tipos de adsorbentes, desde carbón activado comercial hasta producido a partir de residuos agroindustriales, con el fin de remover colorantes tanto ácidos como básicos. Tal es el caso de Schimmel y colaboradores (2010) quienes trabajaron con carbón activado comercial para remover el colorante azul turquesa reactivo QG de 1000 ml de solución con una concentración de

150 a 1000 mg/L a pH 2 y 6 g de carbón activado, alcanzando una capacidad de adsorción de 100 mg/g en la primera hora ⁴⁹.

Ozer y colaboradores (2006), utilizaron el alga verde *Spirogyra rhizopus* como biosorbente para remover azul ácido 290 y azul ácido 324. En sus pruebas tipo batch, utilizaron 100 mL de solución inicial, de las cuales 10 mL consistían en la solución del biosorbente y los 90 mL restantes de la solución del colorante. Los resultados mostraron que se obtuvo una capacidad de adsorción de aproximadamente 800 mg/g para la adsorción del azul ácido 290 a un pH de 3, con una concentración inicial de 1500 mg/L y de 300 mg/g para el azul ácido 324 a un pH de 2 y una concentración inicial de 750 mg/g ¹⁶.

En el caso de adsorbentes partiendo de residuos agroindustriales, está el estudio de Ferrero (2007) quien utilizó cáscaras de avellana para eliminar los colorantes azul de metileno y azul ácido 25 de una solución 50 mL a 1000 mg/L y 500 mg/L respectivamente con una masa de adsorbente de 0.5 g. La adsorción se llevó a cabo a un rango de pH de 2.5 a 4.2 a 20°C logrando una capacidad de adsorción de 75 mg/g en 180 min. para la adsorción de azul de metileno, y de 55 mg/g en 120 min para la adsorción de azul ácido 25 ⁵⁰.

2.3. Adsorbentes

Los materiales sólidos empleados como adsorbentes son productos naturales o sintéticos. En cualquier caso, el proceso de fabricación ha de asegurar un gran desarrollo superficial mediante una elevada porosidad. Los adsorbentes naturales (arcillas, zeolitas) tienen baja área superficial. Los adsorbentes industriales y los carbones activados de buena calidad pueden llegar a tener entre 1,000 y 1,500 m²/g.

Un buen adsorbente debe tener una alta capacidad de adsorción, sus propiedades físicas y el tamaño de partícula adecuado para una mejor resistencia mecánica y fácil manejo, costo bajo de la materia prima como del proceso de fabricación y fácil regeneración⁵¹.

Muchos adsorbentes se caracterizan por su distribución del tamaño de los poros, los cuales se clasifican en microporos (menores a 2 nm), mesoporos (entre 2 y 50 nm) y macroporos (mayores a 50 nm), de los cuales, los microporos retienen moléculas pequeñas que corresponden a sustancias más volátiles que el agua como olores, sabores y solventes, por otro lado los macroporos retienen los colorantes⁵².

Los adsorbentes más empleados son el gel de sílice, la alúmina y, sobre todo, el carbón activado y determinadas resinas sintéticas. Estas últimas son

particularmente interesantes para la eliminación de compuestos polares. Además, son fácilmente regenerables, lo que las hace competitivas frente al carbón activado en muchos casos. El adsorbente más ampliamente utilizado para el tratamiento de aguas residuales es, no obstante, el carbón activo⁴⁷.

La alúmina activada es un alótropo de óxido de aluminio, en forma de material granular poroso. Se utiliza para remover arsénico y exceso de iones de flúor. El procedimiento consiste en hacer pasar el agua a través de una columna rellena de este material. La remoción es una combinación de adsorción con intercambio iónico².

Otros adsorbentes como el hueso carbonizado, se utilizan para la refinería de azúcar y remoción de cenizas de soluciones y la magnesia para el tratamiento de gasolina y solventes⁴⁶.

2.3.1. Carbón Activado Comercial

El carbón activado es utilizado desde hace mucho tiempo por su área superficial de gran tamaño, cada una de sus partículas contiene gran cantidad de poros donde los contaminantes son retenidos y adsorbidos, especialmente las sustancias orgánicas como los hidrocarburos. Se utiliza en forma de polvo o granular. En forma de polvo es insoluble y de color negro y se usa para controlar sabor y olor, se agrega en cualquier etapa de tratamiento de agua a

través de filtros¹¹. La forma granular del carbón debe reemplazarse periódicamente por carbón regenerado².

Los carbones activados se preparan a partir de materias primas carbonosas tales como madera, lignito, carbón y cáscaras de nuez mediante procesos térmicos que implican deshidratación y carbonización, seguidos por la aplicación de vapor caliente. Se obtiene una estructura muy porosa con grandes áreas superficiales de un mínimo de $650 \text{ m}^2/\text{g}$ ²⁹ hasta $1,000 \text{ m}^2/\text{g}$ ²⁸.

La densidad aparente del carbón activado granular, según los estándares, debe ser de por lo menos $0.25 \text{ g}/\text{cm}^3$, y para el carbón activado en polvo varía de 0.36 a $0.74 \text{ g}/\text{cm}^3$. El estándar de AWWA (American Water Works Association) indica que la cantidad de humedad no debe exceder del 8% en peso. También debe cumplir con cierta resistencia a la abrasión. El tamaño de partícula es importante, ya que afecta a la caída de presión de la columna de adsorción, capacidad, requerimientos del flujo de lavado, y el flujo en la cual el equilibrio de adsorción es alcanzado. Típicamente, del 65 al 95% del carbón activado en polvo disponible pasa una malla de 44 micrómetros²⁹.

El carbón activado puede reactivarse hasta 30 veces o más sin pérdida considerable del poder de adsorción. La reactivación más común es calentando el carbón hasta 930°C en una atmósfera de aire-vapor (activación térmica), donde los productos adsorbidos se queman y el carbón activo se restaura básicamente hasta su capacidad inicial de adsorción²⁸.

Existen diferentes técnicas de activación para el carbón activado, de las cuales están la activación química, la activación física y la activación biológica⁹.

El carbón activado comercial tiene la desventaja de que su regeneración es de alto costo, y puede resultar en pérdidas del adsorbente, por lo que se optado por buscar otras alternativas de adsorbentes como los materiales naturales sólidos. Un adsorbente puede considerarse de bajo costo si requiere poco procesamiento y si se encuentra abundante en la naturaleza⁵³.

Previo a su aplicación como adsorbente, se ha modificado la superficie química del carbón activado comercial mediante activación química, tal como lo hicieron Faria y colaboradores (2004) oxidando el carbón activado en una solución líquida con ácido nítrico 6 M y calentando a 700°C en atmósfera de H₂. En su estudio utilizaron el carbón resultante para remover los colorantes rojo básico 14, rojo reactivo 241 y azul ácido 113 ajustando el pH entre 6 y 7. Los resultados mostraron que la capacidad de adsorción se incrementó de 300 a 350 mg/g en el caso de la adsorción del colorante rojo básico 14 al activar el carbón, 170 a 225 mg/g para el rojo reactivo 241 y de 500 a 700 mg/g para el azul ácido 113⁵⁴.

Liang-Gui Wang y Guo-Bing Yan (2011) activaron con cloruro de zinc al carbón producido del bamboo para remover el colorante amarillo directo 161. Utilizaron una solución de 50 mL a una concentración 24.62 mg/L con un pH de

1 y masa de adsorbente de 10 g/L a 25°C, logrando un porcentaje de remoción del 75% en 1200 min⁵⁵.

2.3.2. Biomasa

La acumulación y concentración de contaminantes de soluciones acuosas a través del uso de materiales biológicos como adsorbentes, se conoce como bioadsorción⁵³.

Entre los biosorbentes naturales conocidos, se tienen el uso de algas, bacterias, lodos biológicos de plantas de depuración, entre otros²⁵.

En la biosorción pueden emplearse tanto biomasa inerte como células vivas, la biomasa inerte tiene las ventajas que es independiente al crecimiento y no está sujeto a limitaciones por toxicidad, no necesita nutrientes, no están gobernados por limitaciones biológicas, son muy rápidos y eficaces para eliminar metales, la biomasa se comporta como un intercambiador de iones, y los metales pueden recuperarse fácilmente. Las desventajas son que se satura rápidamente, es sensible al pH, las especies órgano-metálicas no se adsorben y el mejoramiento de estos procesos biológicos es limitado ya que las células no efectúan metabolismo²⁵.

En el caso de las células vivas, éstas sí se llegan a saturar, puede auto-recuperarse debido al crecimiento, se pueden mejorar las cepas aislando los mutantes o por manipulación genética, y se pueden emplear dos o más microorganismos de una manera sinérgica. Sin embargo, los metales sólo se pueden tratar a bajas concentraciones ya que pueden ser tóxicos para los microorganismos, es necesario alimentar los flujos a condiciones fisiológicamente permisibles, se necesitan nutrientes para el crecimiento, la recuperación de los metales por desorción es limitada y es complicado desarrollar un modelo matemático acorde a este proceso²⁵.

Como biomasa también se ha estudiado el alga *Sargassum muticum*, un alga marina, por Rubín y colaboradores (2005), con el fin de remover azul de metileno a concentraciones de 50, 100, 200 y 500 mg/L. Las pruebas fueron realizadas en lotes, logrando remover hasta un 90% del colorante. El alga fue sometida a un pretratamiento químico con cloruro de calcio y formaldehído⁵⁶.

Morales Guzmán colaboradores (2010) evaluaron el tratamiento del colorante azo Rojo Directo 23, mediante un proceso anaerobio/aerobio. La eliminación del colorante fue por microorganismos utilizando concentraciones iniciales del colorante de 25 a 200 mg/L y consiguiendo una eficiencia de remoción del 90%. En dicho tratamiento, el agua a tratar se alimentaba a un reactor con condiciones controladas de temperatura, pH y nutrientes, con un tiempo de retención máximo de 72 horas⁵.

2.3.3. Residuos Agroindustriales

Los residuos agroindustriales, como su nombre lo indica, son residuos que provienen de la agricultura y de la industria, los cuales se asume que pudieran ser adsorbente potenciales de bajo costo, ya que abundan en la naturaleza y no requieren de mucho procesamiento⁹.

Los residuos de café también ha sido objeto de estudio, Virote Boonamnuayvitaya y colaboradores (2004) utilizaron dichos residuos mezclándolos con arcilla para estudiar la adsorción de metales pesados. Los residuos de café fueron carbonizados antes de ser usados a 500°C y posteriormente mezclados con la arcilla a distintas proporciones. Para ello utilizaron soluciones acuosas de metales de Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} a concentraciones iniciales de 25, 50, 100, 200 y 250 ppm, respectivamente. El equilibrio fue alcanzado al minuto 30, logrando un 82% de capacidad máxima de adsorción para el caso del cadmio, el cual fue el metal que más fue retenido²⁶.

Danny y colaboradores (2005) estudiaron el mecanismo de adsorción del carbón activado y la médula de bagazo utilizando como adsorbato soluciones de colorantes básicos (Rojo Básico 22 y Azul Básico 69) y colorantes ácidos (Rojo Ácido 114 y Azul Ácido 80). En dichas pruebas, utilizaron una concentración inicial de 1 g/L para los sistemas de adsorción con bagazo y de 5

g/L para los de carbón activado, en un tiempo de 21 y 5 días respectivamente para asegurar que el equilibrio fue alcanzado. Este estudio se realizó con el fin de identificar la capacidad de adsorción de los macroporos y microporos, donde el bagazo mostró ser más efectivo. No se empleó ningún tratamiento para el bagazo, el cual tenía un tamaño de partícula de 605 micrómetros, área superficial de $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ y volumen del poro de $0.041 \text{ cm}^3/\text{g}$ ⁵⁷.

La cáscara de cacahuate fue utilizada como adsorbente sin tratamiento previo por J. Allen y colaboradores (2005) para remover rojo básico 22, amarillo básico 21 y azul básico 3 de una solución acuosa a una concentración inicial de 100 mg/L. En el caso del azul básico, se logra el equilibrio a los 240 minutos con una remoción de 81%, sin embargo para los otros dos colorantes se obtiene 62% para el rojo básico y 63% para el amarillo básico. La cáscara de cacahuate es otro medio de bajo costo por ser residuo⁵⁸.

Mohanty y colaboradores (2006) prepararon carbón activado a partir de la cáscara de arroz por activación química con ácido sulfúrico (con área superficial de $681 \text{ m}^2/\text{g}$ y volumen de poro de $0.526 \text{ cm}^3/\text{g}$) y cloruro de zinc (área superficial: $578 \text{ m}^2/\text{g}$ y volumen de poro: $0.463 \text{ cm}^3/\text{g}$). Dicho medio adsorbente fue utilizado para remover el colorante de una solución acuosa de cristal violeta con concentración inicial de 50, 150 y 250 mg/L obteniendo un porcentaje de remoción del 96 % alcanzando el equilibrio a los 120 minutos²⁴.

La madera mezquite es otra fuente de carbón que se puede aprovechar, ya que proviene de un árbol que es una de las especies más abundantes en la altiplanicie mexicana, presente en la mayoría de las localidades vegetales del país⁵⁹. México cuenta con una superficie forestal total de 145.6 millones de hectáreas, lo que representa el 74% de la superficie del territorio nacional y de las cuales el 1.7% es de mezquite¹. En la Figura 1 se puede observar que el mezquite se encuentra establecido en más de 3.5 millones de hectáreas, tan solo en el norte de México⁶⁰. La madera tiene diferentes usos: como madera para fabricación de tablas, muebles artesanales, etc., como leña, para uso medicinal, para alimento de animales, como goma por su parecido a la goma arábica, para harinas, bebidas fermentadas y en vainas⁶¹. Sin embargo, al tratarse de cambio de uso de suelo para fines agropecuarios, se desmonta gran parte de esta vegetación a una tasa de 401 mil hectáreas al año, entre ellas la zona de mezquital donde se encuentra la mayor parte del mezquite¹. Estos procesos de deforestación son debidos principalmente para ocupar el territorio para cultivos, crecimiento industrial, vivienda, infraestructura, etc. donde la mayor parte de la vegetación desmontada ilegalmente es quemada causando incendios y contaminación atmosférica¹.

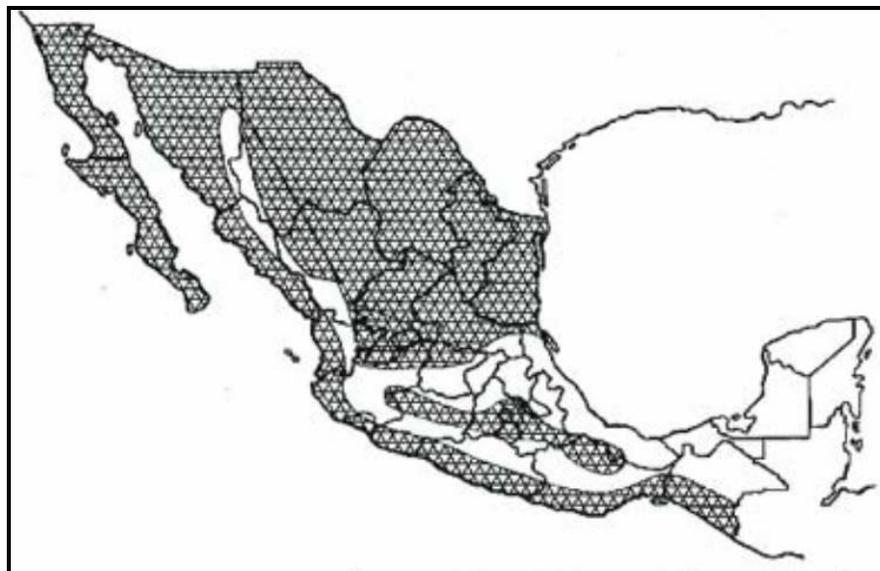


Figura 1. Distribución geográfica de *Prosopis* spp. en el territorio mexicano.

El mezquite tiene la ventaja de acoplarse a cualquier medio físico, sea húmedo o seco, ya que alcanza una madurez en 4 ó 5 años, alcanzando hasta 3 metros de altura a los 3 años de vida ⁵³ produciendo 12.5 toneladas de madera por hectárea ⁶².

2.3.4. Activación Química

La superficie del carbón activado puede ser ácida, básica o neutra dependiendo de ciertos grupos funcionales y se ha reconocido que la eliminación de contaminantes químicos por este medio es debido principalmente al enlace que forman estos grupos funcionales con las especies químicas, lo cual es importante en el caso de la remoción de metales y

sustancias inorgánicas de soluciones acuosas, donde generalmente el carbón activado es menos eficiente comparado con la remoción de componentes orgánicos⁵³.

La activación química puede llevarse a cabo mediante oxidación seca u oxidación húmeda. La oxidación seca es un método que involucra reacciones con gases oxidantes como el vapor, el CO₂, etc. a temperaturas arriba de los 700 °C, mientras que la oxidación húmeda hay reacciones entre la superficie del carbón activado y soluciones oxidantes como las soluciones acuosas de ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio y persulfato de amonio a condiciones suaves de reacciones entre 20 y 100°C⁵³.

El tratamiento ácido del carbón activado se utiliza principalmente para la remoción de metales de soluciones acuosas, donde la superficie del adsorbente es modificada con el fin de incrementar la superficie ácida con complejos del oxígeno. Se utilizan oxidantes ácidos fuertes como el ácido nítrico y otros agentes oxidantes como el peróxido de hidrógeno, oxígeno y el ácido acético⁵³.

Sin embargo con este tratamiento, se decrece el área superficial y el volumen del poro del adsorbente. Por otro lado, se desfavorece la adsorción de sustancias orgánicas de sustancias acuosas como el fenol, debido a que durante el tratamiento con ácidos, se destruyen los grupos básicos en la superficie del adsorbente⁵³.

Caso contrario sucede con el tratamiento físico, en el cual se utilizan sustancias como el hidróxido de sodio y los gases de amonio, con el cual se logra aumentar la adsorción de componentes orgánicos de soluciones acuosas⁵³.

Herrera y colaboradores (2004) utilizaron la activación química para maderas de cuatro especies forestales, pino pátula, chingalé, pino tecunumani y roble. Para la activación química utilizaron ácido fosfórico al 85% por una hora y 48 horas a temperatura ambiente, posteriormente se calentó a 170°C por 30 minutos en atmósfera de nitrógeno. Al comparar los índices de yodo de los carbones, solamente el pino pátula alcanzó índices de yodo (parámetro de medición del grado de instauración) comerciales (505 mg de I₂/g) sometido a un proceso de impregnación previa de 48 horas con un rendimiento del 90%⁶³.

Para adsorber el cadmio II de una solución acuosa, Kula y colaboradores (2008) impregnaron al carbón producido del hueso de aceituna con 200 ml de una solución de cloruro de zinc al 10 al 30% en peso y calentados a 650°C en atmósfera de N₂ durante 2 horas. La muestra fue lavada con HCl 0.5 N y agua destilada para eliminar residuos orgánicos y minerales. Para las pruebas, se trabajó con un pH mayor a 6, masa de adsorbente de 1g en una solución de colorante de 50 mL a una concentración de 45 mg/L. El equilibrio se alcanzó a los 60 min. con una capacidad de adsorción de 1.6 mg/g⁶⁴.

Preethi y colaboradores (2006) prepararon carbón activado partiendo de mazorca de maíz para remover una solución acuosa de safranina a una concentración de 10 ppm llegando al estado estable a las 2 horas con porcentaje de remoción del 100%. En esta prueba, se demostró que se puede adsorber colorante a concentración inicial alta. La mazorca de maíz fue activada químicamente con ácido sulfúrico al 98% por 48 horas y se manejaron tamaños de 106, 205 y 500 micrómetros¹⁸.

Bejar Ubaldo y colaboradores (2005), investigaron la factibilidad de usar carbón producido a partir de mezquite para adsorber azul de metileno. Utilizaron aserrín de madera de mezquite aprovechando los desechos de otros procesos, el cual sometieron a carbonización y activación con hidróxido de calcio a 800°C en una sola etapa por 3 horas. El resultado fue un carbón activado vegetal de un tamaño de partícula de 8.39 micrómetros y área superficial de 286.53 m²/g capaz de remover 246.12 mg de azul de metileno por gramo de carbón activado⁵⁹.

2.3.5. Activación Física

Las técnicas de activación física del adsorbente modifican las propiedades físicas como el área superficial y el tamaño del poro, los cuales mejoran la remoción de contaminantes de tipo orgánicos⁵³. La activación física consiste en dar tratamiento térmico al adsorbente, sin embargo, existen otros métodos

como el caso de Torregrosa-Macia y colaboradores quienes impregnaron carbohidratos en el adsorbente y fue sometido a carbonización a 1,173 K y activación con CO₂, reportando un incremento en el volumen del macroporo⁵⁵.

La principal desventaja del tratamiento térmico es que los grupos funcionales del oxígeno son destruidos a altas temperaturas, por lo que su capacidad para adsorber metales se reduce. Por otro lado, su carácter básico aumenta después de dicho calentamiento superior a 700°C en atmósfera inerte, provocando una mejora en la adsorción de componentes orgánicos⁵³.

En cuanto a la eliminación de colorantes, se ha demostrado que la adsorción es mayor cuando al adsorbente se le aplica la activación física por calentamiento, como el caso de Attia y colaboradores, donde calentaron el adsorbente de carbón activado de a 500°C para eliminar los colorantes rojo ácido 73 y amarillo ácido 23. En este trabajo, tanto el área superficial como el volumen del poro fueron aumentados⁶⁶.

Otro estudio fue el realizado por Gupta y colaboradores (2005), quienes utilizaron cenizas que activaron térmicamente a 500°C. Las cenizas activadas fueron utilizadas para remover una solución acuosa de amarillo de alizarina, verde rápido y violeta de metilo con concentraciones de 1.2×10^{-4} M a 1.0×10^{-5} M. El porcentaje de remoción varía de 73 a 98% dependiendo del colorante siendo el verde rápido en el que se obtuvo un mejor resultado¹⁷.

Herrera Builes y colaboradores (2004) también realizaron pruebas de activación física a cuatro especies forestales: pino pátula, chingalé, pino tecunumani y roble. Los tratamientos consistían en 1) tratamiento con CO₂, 2) con vapor de agua y 3) con CO₂ y vapor de agua. En la primera, las muestras se sometieron a 170°C por 30 minutos con flujo de dióxido de carbono y se cambió la temperatura final en 400°C por media hora. Con vapor de agua se sometieron las muestras con temperatura de 800°C por media hora en atmósfera de nitrógeno con vapor de agua. Por última, para la tercera prueba, las muestras se activaron a 800°C por media hora con flujo de dióxido de carbono saturado con vapor de agua. El mejor resultado fue obtenido con el método físico con vapor de agua, alcanzando los niveles mínimos comerciales de índices de yodo a alta temperatura⁶³.

2.4. Colorantes

Todos los colorantes usados en la actualidad fueron descubiertos en el siglo XVIII. El descubrimiento de los colorantes reactivos en 1954 y su lanzamiento comercial dos años después abrieron camino a su uso para el teñido de algodón. El crecimiento de la industria de los colorantes ha estado ligado con el crecimiento de la industria textil. Consecuentemente, los procesos de producción de colorantes centran sus esfuerzos en producir colorantes para el algodón y el poliéster. Los colorantes también son usados en aplicaciones de

alta tecnología, como son en la medicina, electrónicos, y en industrias de impresión⁶¹.

Los colorantes pueden clasificarse de varias formas, siendo las más efectivas la clasificación según su estructura química o por su método de uso o aplicación^{67,68}.

Dentro de esta clasificación se encuentran los colorantes aniónicos, que incluyen a los colorantes ácidos, directos, mordientes y los reactivos; y también los colorantes catiónicos donde pertenecen los colorantes ácidos⁶⁸.

2.4.1. Colorantes Básicos

Los colorantes básicos o catiónicos son sales catiónicas derivados de la amina. Pueden aplicarse para teñir celulosa como el papel, proteínas, nylon, acrílico, y especialmente fibras sintéticas modificadas⁶⁸.

Son solubles en agua y tiñen sustancias catiónicas en solución, por la misma razón que son llamados colorantes catiónicos. Las clases químicas principales son diazahemicianina, triarilmetano, cianina, hemicianina, tiazina, oxazina, y acridina. Algunos colorantes básicos pueden mostrar actividad biológica y son usados en la medicina como antisépticos⁶⁷. En la Figura 2, se muestra un ejemplo de un colorante básico.

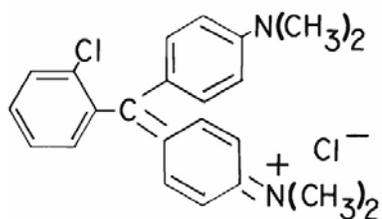


Figura 2. Estructura molecular del azul básico

2.4.2. Colorantes Ácidos

Los colorantes ácidos son sustancias que contienen uno o más grupos funcionales de ácido carboxílico o sulfito, lo cual les confiere la solubilidad y una carga negativa. En los colorantes amarillos, naranjas y rojos está presente el grupo azo (N=N); mientras que en el grupo de los azules y verdes existe un grupo carboxilo⁴⁴. Estos colorantes se aplican para teñir fibras a través de una solución ácida, ya que la carga positiva de la fibra en solución ácida actúa como fuerza de transporte para la difusión y migración dentro de la fibra. Sólo las fibras que desarrollen una carga positiva en la presencia de ácido, como la lana, la seda, el nylon, y algunos sintéticos, son fácilmente teñidas por colorantes ácidos⁶⁸. Un ejemplo de este tipo de colorante, es el azul ácido 78, el cual se muestra su estructura molecular en la Figura 3.

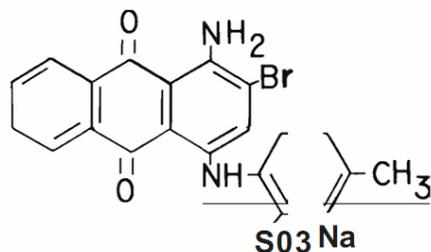


Figura 3. Estructura molecular del azul ácido 78

El colorante naranja ácido 24 es un colorante matiz naranja a rojo naranja muy intenso que sirve para colorear la lana y el nylon, además de usarse en la coloración de cuero y como tinte para cabello. Su estructura molecular se muestra en la Figura 4, su fórmula molecular es $C_{20}H_{17}N_4NaO_5S$ con un peso molecular de 448.43⁶⁵. Es soluble en agua y etanol, dando un color amarillo pardo. Este colorante puede liberar, por rompimiento reducido de uno o más grupos azo, a las aminas 2,4-xilidina y 2,6-xilidina, clasificadas como carcinógenas en los Estados Unidos²³.

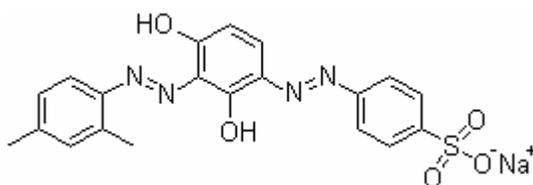


Figura 4. Estructura molecular del naranja ácido 24

Es necesario que empresas como las productoras de colorantes como del giro textil, traten sus aguas residuales antes de ser descargadas, ya que por su

contenido alto en colorantes, pueden generar problemas al medio ambiente. Para ello, existen varias tecnologías para su tratamiento, entre ellas, la adsorción, la cual es la más económica para la retención de colorantes, sin embargo, aún es costoso cuando se trata de reactivar el carbón activado utilizado, por lo tanto se han probado otros adsorbentes que no requieren de mucho tratamiento y se encuentran en grandes cantidades en la naturaleza o son residuos provenientes de otros procesos.

El campo de estudio para las diferentes especies de residuos agroindustriales como adsorbentes potenciales es muy extenso, y es evidente que no se ha reportado la producción de carbón activado a partir de madera de mezquite para la adsorción de colorantes ácidos; por lo que en este estudio, se propone el aprovechamiento de este recurso como fuente de carbón activado para el tratamiento de aguas residuales contaminadas por colorantes, mediante la adsorción.

En conclusión con las citas recabadas, hay reportes de carbón activado con cloruro zinc para su aplicación como adsorbentes de metales y otros contaminantes, sin embargo, no hay evidencia de algún trabajo enfocado en la adsorción de colorantes, siendo un contaminante que puede apreciarse a bajas concentraciones y que pueden alterar el equilibrio de vida en los cuerpos de agua.

Se seleccionó el naranja ácido 24 por ser uno de los colorantes más utilizados en la industria textil y de producción de colorantes para realizar pruebas de adsorción. Se produjo carbón partiendo de aserrín de mezquite previamente impregnado con cloruro de zinc para su aplicación como adsorbente y buscar las condiciones óptimas de activación y operación con el fin de mejorar la adsorción del colorante.

2.5. Hipótesis

Se reduce la concentración del colorante naranja ácido 24 de disoluciones acuosas contaminadas mediante adsorbentes preparados con carbón activado producido a partir de leña de mezquite.

2.6. Objetivo General

Eliminar el colorante naranja ácido 24 mediante adsorbentes preparados con carbón activado producido a partir de leña de mezquite con el fin de proponer un adsorbente de bajo costo para su utilización en sistemas de tratamiento de agua residual de industrias con efluentes de alto contenido de colorantes.

2.6.1. Objetivos Específicos

Los objetivos específicos son los siguientes:

- a) Caracterizar el material seleccionado.
- b) Preparar el material adsorbente.
- c) Caracterizar el carbón producido.
- d) Determinar las condiciones óptimas de tratamiento.
- e) Determinar la cinética de adsorción del colorante.
- f) Determinar el efecto de la temperatura en las isothermas de adsorción.
- g) Determinar los parámetros de los modelos de adsorción.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1. Preparación del material

El carbón utilizado fue producido a partir de leña de mezquite, proveniente de árboles (*Prosopis spp*) del estado de Tamaulipas, México, la cual se trituró a través de un molino de anillos (Bench Top Ring Mill) marca Rocklabs hasta obtener partículas pequeñas de aserrín hasta un diámetro de 150 μm (malla Tyler # 100).

3.2. Caracterización del material seleccionado

3.2.1. Análisis elemental

El aserrín de mezquite fue caracterizado con pruebas de análisis elemental para determinar el porcentaje de carbón presente en el material y dar un estimado de cuánto carbón podemos aprovechar. El análisis elemental se

realizó en el equipo de análisis orgánico elemental marca Perkin Elmer modelo 2400.

3.2.2. Análisis termogravimétrico

Se realizó también un estudio termogravimétrico (TGA) en atmósfera de nitrógeno en un analizador térmico diferencial/gravimétrico marca TA Instruments modelo SDT 2960 a fin de determinar las condiciones de operación para la preparación del carbón como material adsorbente. El flujo de nitrógeno fue de 100 mL/min, calentando la muestra hasta alcanzar los 1,300°C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El aserrín se utilizó para preparar dos lotes: Lote 1– Carbón sin activar (C1) y lote 2– Carbón activado con cloruro de zinc (C2).

3.3. Preparación del material adsorbente

El lote 1, C1, fue preparado carbonizando el aserrín de mezquite en atmósfera inerte de nitrógeno en un horno cerámico tubular con calentamiento eléctrico a 10 °C/min hasta 500°C durante 1h. La temperatura de operación se determinó por TGA de acuerdo a la Figura 5 donde se observan dos pérdidas de peso, una de 10% de 0 a 100°C que corresponde a la evaporación del agua y otra del 50% de 200 a 400°C debido principalmente a la descomposición de

los componentes lignocelulósicos del material. Eligiendo la temperatura de 500°C aseguramos la eliminación de la mayor parte de las impurezas y del agua.

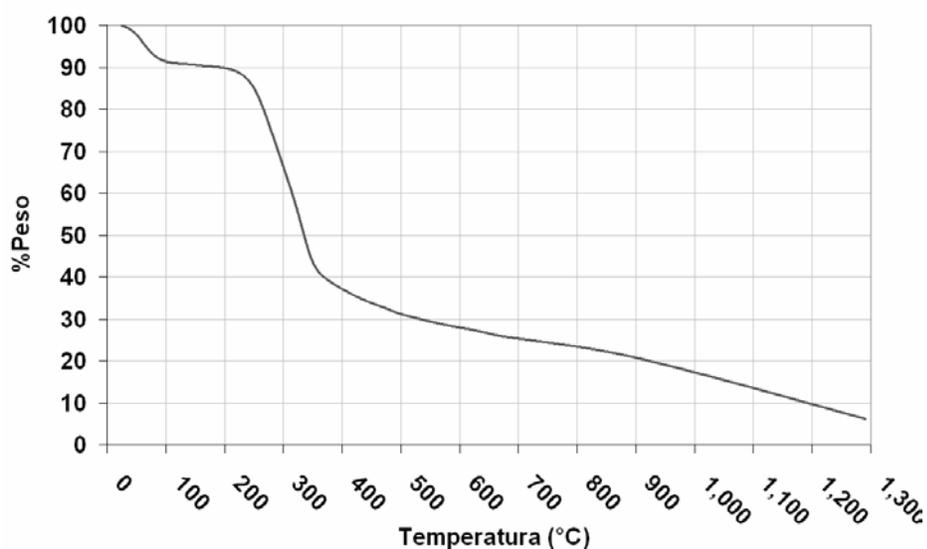


Figura 5. Análisis termogravimétrico de aserrín de mezquite.

El lote 2, C2, fue preparado impregnando 100g de aserrín de mezquite con una solución de 500 mL de $ZnCl_2$ con pureza del 98% marca DEQ al 20%, y calentando a 100°C por una hora en una plancha eléctrica hasta evaporar el agua de la solución. El material fue secado a 60°C por una hora y posteriormente fue carbonizado en el horno a las mismas condiciones que se utilizaron para el Lote 1. Con el fin de eliminar el zinc, el carbón resultante fue lavado con HCl 4 N y con agua destilada hasta obtener un valor de pH constante.

3.4. Selección de las mejores condiciones de activación

Las condiciones de activación del carbón fueron elegidas según las pruebas realizadas por Kailappan y colaboradores (2000) quienes trabajaron con carbón activado de *Prosopis juliflora* para adsorber azul de metileno. Los mejores resultados de adsorción que obtuvieron fue activando el carbón a 600°C por una hora⁶², sin embargo, se seleccionó 500°C como temperatura de tratamiento ya que a esta temperatura se asegura la eliminación del agua y las impurezas del mezquite. Para la velocidad de calentamiento, se seleccionó la misma condición empleada en el análisis termogravimétrico el cual fue de 10°C / min en atmósfera de nitrógeno.

3.5. Caracterización del material adsorbente

3.5.1. Punto de carga cero

Cuando el adsorbente entra en contacto con una solución, dicho adsorbente adquiere una cierta carga en su superficie el cual depende de los iones de la solución que interactúan con los grupos funcionales de la superficie del adsorbente. Entender esta interacción ayudará a comprender el proceso de adsorción entre la solución y el adsorbente.

El punto de carga cero (pHpcc) de un adsorbente, es el valor de pH en el que la superficie posee una carga neutra, es decir, tiene la misma concentración de sitios ácidos y básicos. De esta manera, si el adsorbente se encuentra en una solución con pH mayor al punto de carga cero, su superficie será negativa y atraerá iones positivos de la solución; de igual manera, si se encuentra en una solución con pH menor al punto de carga cero, la superficie será positiva y atraerá iones negativos.

Para cada lote se determinó el punto de carga cero (pHpcc) mediante titulaciones potenciométricas por el método de Yun y colaboradores (2001)⁷⁰. Se pesaron muestras de 0.1 g de carbón en una balanza analítica modelo HR-200 marca AND y se colocaron en recipientes de 50 mL. En matraces de aforación de 50 mL se realizaron soluciones de pH conocidos utilizando HCl 0.1 N y NaOH 0.1 N estándar de LeMont Productos Químicos y diluyendo con solución de NaCl 0.1M marca DEQ, en la tabla 1 se muestra el volumen utilizado de HCl 0.1 N o NaOH 0.1 N para cada solución. En los recipientes de 50 mL que contenían el carbón se le añadieron 25 mL de las soluciones preparadas y el resto en recipientes vacíos de 50 mL haciendo la función de blancos. Los recipientes se sometieron a agitación constante de 250 rpm por 48 h a 25°C en un agitador orbital marca Brainstead modelo Q4000.

Tabla 1.

Volumen de HCl 0.1N / NaOH 0.1N utilizado en las soluciones para determinar el pH_{pcc}

No.	Vol. de HCl 0.1N (mL)	No.	Vol. De NaOH 0.1N (mL)
1	5	11	0.1
2	3	12	0.2
3	2	13	0.4
4	1.5	14	0.6
5	1	15	0.8
6	0.8	16	1
7	0.6	17	1.5
8	0.4	18	2
9	0.2	19	3
10	0.1	20	5

*Diluidos con NaCl 0.1 M en matraces de aforación de 50 mL.

Transcurridas las 48 horas, se midió el pH de las muestras y del blanco y se graficó el pH (eje de las ordenadas) contra el volumen de HCl o NaOH (eje de las abscisas), dando como valor negativo el volumen de HCl y como positivo el volumen de NaOH. Posteriormente se construyó una tabla con valores de pH de 2 a 11 utilizando 18 a 20 puntos y tabulando el volumen de las soluciones con adsorbente y el volumen del blanco que corresponde a dicho pH y calculando el número de iones liberados con la ecuación 1.

$$I.L. = \frac{C_{sln}(V_B - V_{ad})}{m} \quad (\text{Ec. 1})$$

I.L.: Iones liberados (meq/g)

C_{sln}: Concentración de la solución valorada (meq/mL)

V_B: Volumen del blanco que corresponde al valor del pH (mL).

V_{ad} : Volumen de la solución con adsorbente que corresponde al valor del pH (mL).

m: masa del adsorbente (g).

Se construyó la gráfica de iones liberados en el eje de las ordenadas en función del pH en el eje de las abscisas. El punto donde la gráfica cruza el eje de las x, corresponde el valor del punto de carga cero.

3.5.2. Concentración de sitios ácidos y básicos totales

Se ha demostrado que la remoción de sustancias químicas a través de la adsorción con carbón activado, es debido a la presencia de grupos funcionales en la superficie del carbón que interactúa con la especie química. Los grupos funcionales ácidos y básicos general carga positiva o negativa a la superficie del carbón al interactuar con agua. La mayoría de los grupos funcionales son complejos oxigenados como los grupos carbonilos⁴⁰. Algunos grupos funcionales pueden observarse en la Figura 6.

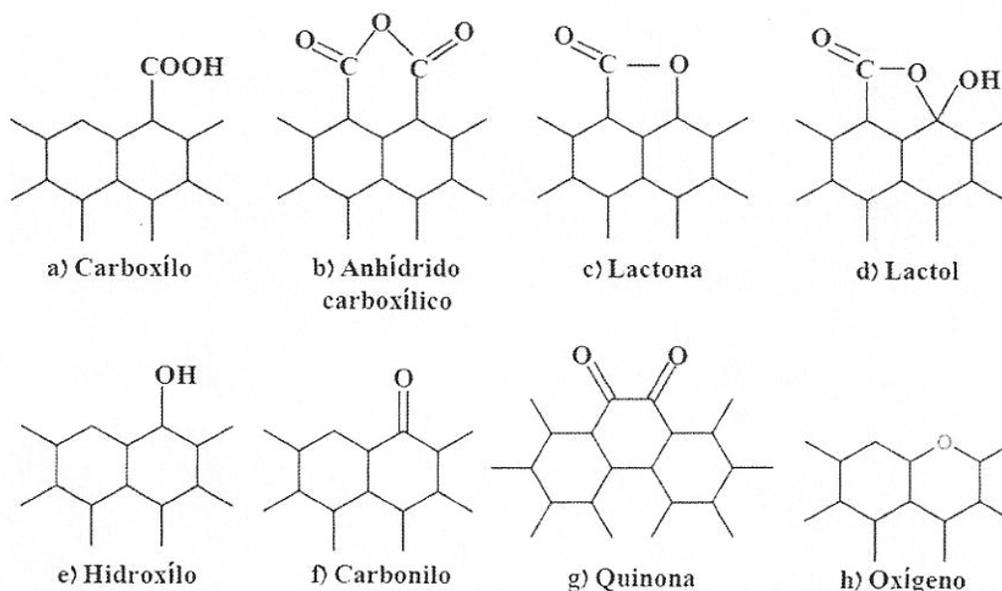


Figura 6. Grupos funcionales comúnmente encontrados en la superficie del carbón activado.

Estos grupos funcionales forman los sitios ácidos y básicos en la superficie del carbón, dependiendo si adsorben cationes como los grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos (sitios ácidos) o si adsorben aniones como las quinonas y los carbonilos.

Se determinaron los sitios ácidos y básicos totales por el método propuesto por Boehm et al (1994)⁷¹ el cual consiste en realizar titulaciones potenciométricas. Para la determinación de sitios ácidos totales se pesó 1 g de muestra de carbón en un matraz Erlenmeyer de 100 mL y se le añadió 50 mL de solución de NaOH 0.1 N estándar. El matraz se sometió a agitación constante a 250 rpm por 48h a 25°C. Transcurridas las 48 h, se filtró la muestra y se tomó una alícuota de 20 mL la cual se tituló con HCl 0.1N estándar registrando el volumen y pH. Para la determinación de sitios básicos totales se

realizó la misma metodología pero cambiando el NaOH 0.1 N por HCl 0.1 N para la solución y viceversa para la titulación. Las pruebas se realizaron por duplicado.

La concentración de los sitios activos en la superficie del carbón fue calculado a través de las ecuaciones 2 y 3.

$$C_s = \frac{V_0(C_o - C_f)}{m} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde:

C_o : Concentración inicial de la solución neutralizante (meq/mL).

C_f : Concentración final de la solución neutralizante (meq/mL).

C_s : Concentración de sitios activos, (meq/g)

V_0 : Volumen inicial de la solución neutralizante (mL).

m : masa del adsorbente (g).

$$C_f = \frac{V_T C_T}{V_m} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde:

C_f : Concentración final de la solución neutralizante (meq/mL).

V_m : Volumen de la muestra de la solución neutralizante (mL).

V_T : Volumen utilizado de la solución titulante (mL).

C_T : Concentración de la solución titulante (meq/mL).

El volumen utilizado de la solución titulante es identificado tabulando el volumen utilizado, el pH, la primera derivada (ecuación 4) y la segunda derivada (ecuación 5), donde el valor máximo obtenido para la segunda derivada corresponde a dicho volumen (V_T).

$$d_1 = \frac{pH_2 - pH_1}{V_{T2} - V_{T1}} \quad (\text{Ec. 4})$$

$$d_2 = \frac{d_{1-2} - d_{2-2}}{V_3 - V_2} \quad (\text{Ec. 5})$$

3.5.3. Área superficial y tamaño de poro

El tamaño de poro representa el volumen total de poros que posee un carbón por unidad de masa del carbón. Los carbones activados contienen una red compleja de poros de varias formas y tamaños y se encuentran interconectados dentro del adsorbente. Los poros pueden ser clasificados según su tamaño como macroporos (diámetro >10 nm), mesoporos (entre 2 y 10 nm) y microporos (<2 nm). Para la remoción de colorantes de una solución líquida, se necesitan carbones activados con diámetro de poros mayor de 2 nm, ya que las moléculas de los colorantes son por lo general de mayor tamaño⁷².

Para que la adsorción sobre el carbón activado ocurra, es necesario contar con una amplia área superficial tanto interna como externa. El área superficial externa determina la velocidad de transferencia de las moléculas hacia el adsorbente, mientras que el área superficial interna se relaciona con la cantidad de la sustancia a adsorber. De esta manera, entre mayor sea el área superficial, mayor será el contacto entre el adsorbato y el adsorbente⁷².

El análisis de área superficial y tamaño de poro se determinó por fisisorción de nitrógeno, utilizando la ecuación de BET (Brunauer, Emmett and Teller) y de BJH (Barrett, Joyner and Halenda), respectivamente. Para ello se empleó el equipo Autosorb marca Micromeritics modelo ASAP 2020.

3.5.4. Microscopía electrónica de barrido

En la microscopía electrónica de barrido (SEM) se revela la estructura verdadera de un carbón activado. Las micrografías del SEM, nos demuestran que la estructura del carbón activado no es homogénea y perfecta en cuando a la distribución de los poros, y hasta en algunas ocasiones se pueden conocer los elementos presentes en dicha estructura. Para ellos, se empleó la microscopía electrónica de barrido tanto para las muestras de carbón (C1 y C2) como del aserrín crudo y aserrín impregnado con cloruro de zinc. Estas pruebas fueron realizadas en el microscopio electrónico de barrido marca Nova modelo Nanosem 200 en los laboratorios del Centro de Innovación, Investigación y

Desarrollo de Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) de la Universidad Autónoma de Nuevo León, ubicado en el Parque de Investigación e Innovación Tecnológica (PIIT) en el municipio de Apodaca, Nuevo León.

3.5.5. Espectrometría FT-IR

La espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier, provee detalles de los componentes que constituyen las capas del adsorbente. Este método consiste en hacer pasar sobre la muestra un rayo de luz infrarroja y se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto puede lograrse usando una transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a cuales longitudes de onda la muestra absorbe el IR, y permite una interpretación de cuales enlaces están presentes⁷³.

Las muestras de carbón fueron analizadas en FT-IR mezclando dichas muestras en bromuro de potasio analítico marca Sigma-Aldrich. La mezcla fue colocada en un molde para ser posteriormente prensada y formar la pastilla de KBr que fue analizada en un espectrómetro IR marca Bruker modelo Tensor 27.

3.5.6. Adsorbato (Naranja ácido 24)

La fórmula molecular del naranja ácido 24 (NA24) es $C_{20}H_{17}N_4NaO_5S$ con un peso molecular de 448.43⁶⁵. Es soluble en agua y etanol, dando un color amarillo pardo. Dicha molécula fue modelada mediante el programa VEGA ZZ en el cual se determinó su tamaño.

El pKa del colorante se determinó mediante titulación potenciométrica por el método de Yun y colaboradores (2001)⁷⁰.

Para las mediciones de concentración del naranja ácido 24 de las soluciones acuosas se utilizó el equipo de UV-Visible marca Varian modelo Cary-100Conc a 479nm de longitud de onda. Se prepararon 9 puntos de absorbancia a diferentes concentraciones de 0 a 300 mg/L de naranja ácido 24 marca LeMont partiendo de una solución patrón de 1,000 mg/L a temperatura ambiente y a pH de 7. Con el fin de determinar si la concentración del colorante es afectada por el pH, se midió la concentración de 3 soluciones a pH de 3, 7 y 11 a una concentración de 250 mg/L.

3.6. Pruebas Preliminares de Adsorción

En las pruebas preliminares de adsorción cada lote de carbón (C1 y C2), así como también el aserrín, fue utilizado para realizar los experimentos de adsorción. Para ello se manejaron 100 mL de tres concentraciones iniciales de colorante (50, 150 y 250 mg/L) utilizando 0.4g de adsorbente. Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo en matraces Erlenmeyer de 250 mL a pH 5 (utilizando NaOH 0.1 N y HNO₃ 0.1 N para ajustar el pH de la solución), agitación constante 250 rpm en agitador orbital y a temperatura ambiente por 48 h. La medición y ajuste a pH 5 de las soluciones se realizó cada 15 min para asegurar pH constante. A la vez, se sometieron al mismo proceso tres blancos con las concentraciones empleadas pero si añadir el adsorbente. Las pruebas se realizaron por duplicado.

La concentración final de las soluciones transcurridas las 48 h se midieron a través del equipo de UV-Visible. Con estos datos se calculó la capacidad de adsorción de cada lote mediante la ecuación 6.

$$Q_{ads} = \frac{V(C_0 - C_f)}{m} \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde:

Q_{ads} : Capacidad de adsorción (mg/g).

V: Volumen de solución tratada con el adsorbente (L).

m: masa del adsorbente (g).

C_0 : Concentración inicial (mg/L).

C_f : Concentración final (mg/L).

3.7. Cinética del Proceso de Adsorción

En esta etapa del proyecto se busca encontrar el tiempo al cual se logra la capacidad máxima de adsorción, por el cual, el lote con mayor capacidad de adsorción fue elegido como adsorbente para realizar la cinética de adsorción, con una concentración inicial de NA24 de 1,000 mg/L usando 3.6 g de muestra en 900 mL. Además, al determinar el tiempo de equilibrio del proceso de adsorción a 1000 mg/L de concentración inicial de colorante, se asegura que soluciones de menor concentración inicial, logren el equilibrio en ese tiempo. La agitación se llevó a cabo a 250 rpm en un equipo de prueba de jarras marca Armfield modelo SW6 a valores de pH de 5, 8 y 11. Las alícuotas durante la cinética fueron recolectadas a diferentes tiempos en tubos de ensayo, utilizando una centrífuga marca Baxter Scientific Products a 3000 rpm por 60 s para separar el material sólido de la solución. La medición y ajuste del pH se realizó cada 15 min utilizando HCl 0.1 N y NaOH 0.1 N. El tiempo empleado para cada prueba fue de 55 h para asegurar el equilibrio. Cada una de las soluciones fue analizada por espectrometría UV-Visible a una longitud de onda de 479 nm para

determinar la concentración inicial y final del colorante en solución. Estas pruebas se realizaron por triplicado a temperatura ambiente.

Posteriormente, se realizó la cinética de adsorción a concentraciones iniciales de 100 y 500 mg/L a las mismas condiciones de temperatura, velocidad de agitación, relación adsorbato/adsorbente y a pH de 6.5, ya que se encontró que la capacidad máxima de adsorción no se ve afectada por el pH de la solución, y este valor corresponde al pH en el equilibrio. Estas pruebas fueron realizadas por triplicado.

Con el fin de estudiar el mecanismo de adsorción, se han utilizado modelos cinéticos sobre los datos experimentales. Estos modelos incluyen la ecuación de pseudo-primero orden y de pseudo-segundo orden⁷⁴.

El modelo de pseudo-primero orden está representado generalmente por la ecuación 7.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde:

q_e : Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g).

q_t : Capacidad de adsorción en el tiempo "t" (mg/g).

k_1 : Constante de velocidad de adsorción de pseudo-primero orden (1/min).

Integrando la ecuación 7 utilizando como condiciones límite $t=0$ a $t=t$ y $q_t=0$ a $q_t=q_t$ se obtiene la ecuación 8.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{Ec.8})$$

Teniendo los datos de concentración en el equilibrio y tiempo, se graficó $\log(q_e - q_t)$ en el eje de las ordenadas contra el tiempo en el eje de las abscisas⁷⁵. El valor 2,303 representa el factor de conversión de logaritmo natural a valor decimal. Se obtuvo el coeficiente de correlación, la pendiente y la intersección en el eje de las abscisas por medio de la hoja de cálculo de Excel.

Si la razón de adsorción es un mecanismo de pseudo-segundo orden, la cinética se expresa por medio de la ecuación 9.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde k_2 es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden expresado en g/mg-min^{74} . Integrando a las mismas condiciones que en el caso de la ecuación de pseudo-primero orden, se obtiene la ecuación 10.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (\text{Ec. 10})$$

Reacomodando la ecuación 10, obtenemos la ecuación 11 y la ecuación 12 en su forma lineal.

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right)} \quad (\text{Ec. 11})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Ec. 12})$$

Donde el producto $k_2 q_e^2$ representa la velocidad de adsorción inicial. En este caso, se graficó t/q_t en el eje de las ordenadas contra el tiempo t en el eje de las abscisas utilizando la hoja de cálculo de Excel. Se calculan los valores de la constante de adsorción de pseudo-segundo orden, k_2 y la adsorción al equilibrio q_e a partir de las pendientes y las intercepciones de las líneas con el eje de las ordenadas⁷⁵.

3.8. Isotermas de Adsorción

La capacidad de adsorción está definida en base a las isotermas de adsorción en disolución. La isoterma de adsorción es la relación de dependencia de la masa de adsorbato adsorbido por masa de adsorbente, con

respecto a la concentración del adsorbato en el equilibrio. Debido a que la adsorción se ve afectada por la temperatura, esta relación es medida a temperatura constante⁷⁶.

Se realizaron experimentos de adsorción a 30, 45 y 60°C a concentraciones iniciales de NA24 de 10, 20, 30, 50, 70, 100, 200, 350, 500, 1000, 1500 y 2000 mg/L por triplicado, con 0.4 g de carbón activado en 100 mL de solución, a una velocidad de agitación de 250 rpm por 50 h y a pH de 6.5 medido y ajustado cada 15 min. Las isothermas se construyeron graficando la capacidad de adsorción (eje de las ordenadas) contra la concentración al equilibrio (eje de las abscisas). Las mediciones de concentración fueron hechas en el equipo de UV-Visible.

3.9. Análisis termodinámico

Para fines de ingeniería química, los factores de energía (entalpía y libre de Gibbs) y la entropía son factores que deben considerarse para determinar si el proceso es espontáneo y si la adsorción requiere absorber energía (endotérmica) o liberarla (exotérmica)⁷⁷.

El cambio de la energía libre de Gibbs (ΔG°) es el parámetro que nos da el criterio de espontaneidad de la reacción y puede determinarse mediante la ecuación de Van't Hoff (ecuación 13).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{C_A}{C_S} \right) \quad (\text{Ec. 13})$$

Donde:

R: Es la constante de gas ideal (8.314 J/mol-K).

T: Es la temperatura absoluta (K).

C_A : Concentración del adsorbato en el equilibrio contenido en la superficie del adsorbente (mg).

C_S : Concentración de la solución en el equilibrio (mg).

La energía libre de Gibbs esta relacionada con la entalpía y la entropía mediante la ecuación 14.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{Ec. 14})$$

Estas ecuaciones se utilizan en primera instancia para sistemas de gases ideales, pero pueden utilizarse también para sistemas sólido – líquido muy diluido, ya que implica que la distancia entre las moléculas es lo suficientemente grande para garantizar un comportamiento del gas ideal⁷⁸. Igualando las ecuaciones 13 y 14 y despejando para $\ln \left(\frac{C_A}{C_S} \right)$ se obtiene la ecuación 15.

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_S}\right) = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{Ec. 15})$$

Graficando $\ln\left(\frac{C_A}{C_S}\right)$ en el eje “y” y $(1/T)$ en el eje “x” se obtiene una gráfica

lineal de pendiente $-\Delta H^\circ/R$ e intersección $\Delta S^\circ/R$. De esta manera se determina la entalpía y entropía de adsorción. La entalpía nos aporta información acerca del carácter endotérmico y exotérmico del proceso y si se trata de una adsorción física ($\Delta H < 25$ kJ/mol) o química ($\Delta H > 40$ kJ/mol)⁷⁸. La entropía permite predecir la magnitud de los cambios sobre la superficie del adsorbente, donde un valor negativo indica una reacción irreversible y positivo sería una reacción reversible⁷⁹.

3.10.Desorción del colorante

Es de vital importancia realizar experimento de desorción donde el adsorbente pudiera recuperarse liberándolo del contaminante que adquirió en la adsorción y de esta forma utilizarlo nuevamente. Para ello se realizaron pruebas preliminares de desorción donde se pesaron 0.4 g de carbón activado con zinc previamente utilizado en pruebas de adsorción de colorante naranja ácido 24 a una concentración de 250 mg/L en 6 matraces de 250 mL. Dicho carbón fue lavado con 10 a 20 mL de agua destilada y añadido a 6 matraces de 250 mL

cada uno con 100 mL de soluciones diferentes (NaOH 0.01 N, NaOH 0.01 N diluido con NaCl 1 M, HCl 0.01 N diluido con agua, HCl 0.01 N diluido con NaCl 1 M, etanol al 10% y etanol al 20%) para probar la mejor capacidad de desorción. Estas pruebas se sometieron a agitación constante de 250 rpm a temperatura ambiente por 24 h. Las muestras fueron decantadas y la solución analizada en el equipo de UV-Visible.

La masa de colorante desorbido y el porcentaje de recuperación se determinaron mediante las ecuaciones 16 y 17, respectivamente.

$$m_{NA24} = C_{el} \times V_{el} \quad (\text{Ec. 16})$$

$$\%R = \frac{m_{NA24}}{m_{ads}} \times 100 \quad (\text{Ec. 17})$$

Donde:

m_{NA24} : masa del colorante desorbido (mg).

C_{el} : concentración de la solución del eluente después de la desorción (mg/L).

V_{el} : Volumen del eluente (L).

$\%R$: Porcentaje de recuperación del colorante.

m_{ads} : Masa del colorante adsorbido (mg).

Para las pruebas de desorción definitivas, se utilizó el carbón empleado durante las isotermas de adsorción a diferentes concentraciones de NA24. En 12 matraces, se pesaron 0.2 g de carbón y se añadieron 50 mL de solución de

NaOH 0.1 N ya que con este solvente se obtuvieron los mejores resultados en las pruebas preliminares de desorción. Simultáneamente, en 12 matraces más se pesaron las mismas muestras de carbón pero utilizando NaOH 0.5 N. Las muestras se sometieron a agitación constante de 250 rpm en agitador orbital a temperatura ambiente.

3.11. Ajuste a modelos de adsorción

Se han reportado varios modelos matemáticos para representar las isothermas de adsorción en fase líquida, los más utilizados son los modelos de Langmuir (ecuación 18) y Freundlich (ecuación 19) ⁸⁰.

$$q = \frac{q_m K_L C}{1 + K_L C} \quad (\text{Ec. 18})$$

$$q = K_F C^{1/n} \quad (\text{Ec. 19})$$

Donde:

q: Capacidad de adsorción (mg/g).

q_m: Capacidad de saturación de monocapa de Langmuir (mg/g).

K_L: Constante de isoterma de Langmuir (L/mg).

C: Concentración en el equilibrio de la solución (mg/L).

K_F : Constante de isoterma de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \text{g}^{1/n} \text{L}^{1/n}$).

n : Exponente de la isoterma de Freundlich (adimensional).

La constante de Langmuir está relacionada con la intensidad de energía de la adsorción. Este modelo define que el equilibrio es alcanzado cuando la razón de moléculas adsorbidas es igual a la razón de moléculas que dejan la superficie del desorbente. Además supone la adsorción de una sola molécula en un solo sitio y que no existen fuerzas de interacción entre las moléculas adsorbidas. La forma lineal del modelo de Langmuir se puede observar en la ecuación 20.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C} \quad (\text{Ec. 20})$$

Graficando “ $1/q$ ” en el eje de las ordenadas y “ $1/C$ ” en el eje de las abscisas nos provee una línea recta con pendiente “ $1/q_m K_L$ ” que intercepta en el eje de las ordenadas en “ $1/q_m$ ”.

El modelo de Freundlich puede ser linealizado para obtener la ecuación 21.

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C \quad (\text{Ec. 21})$$

Graficando “log C” en el eje de las abscisas contra “log q” en el eje de las ordenadas provee una línea recta con pendiente “1/n” e intercepta en el eje de las ordenadas en “log K_F”. Este modelo sugiere que es posible la adsorción de moléculas del adsorbato después de formarse la primera capa sobre el adsorbente. De esta manera, la capacidad de adsorción pueden incrementarse al aumentar la concentración en el equilibrio.

3.12. Manejo y disposición de residuos

Para el tratamiento y disposición de los residuos generados en este proyecto de tesis, se seguirán los procedimientos PR-CLB-SRR/000, PR-CLB-SRR/001 y PR-CLB-SRR/002 para la recolección, clasificación y disposición de residuos, del sistema de gestión de calidad de la Facultad de Ciencias Químicas.

CAPÍTULO 4

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Caracterización del material seleccionado

4.1.1 Análisis elemental

El análisis elemental realizado sobre el aserrín de mezquite mostró un contenido de carbón e hidrógeno de 45.24% y 5.89% respectivamente. Este dato fue fácilmente comprobable al pesar en balanza analítica la muestra inicial de aserrín antes de ser pirolizado contra la muestra final de carbón después de dicho proceso, el cual fue el equivalente al 50%.

4.1.2 Análisis termogravimétrico

La Figura 7 muestra el termograma del aserrín de mezquite. La primera caída de peso puede atribuirse a la evaporación de agua contenida en la muestra. La segunda y tercera pérdida de peso puede deberse a la

descomposición de los componentes lignocelulósicos presentes en el aserrín. Basado en estos resultados, la temperatura de pirólisis de la muestra se fija a 500°C para asegurar la eliminación de agua y volátiles para la producción de carbón.

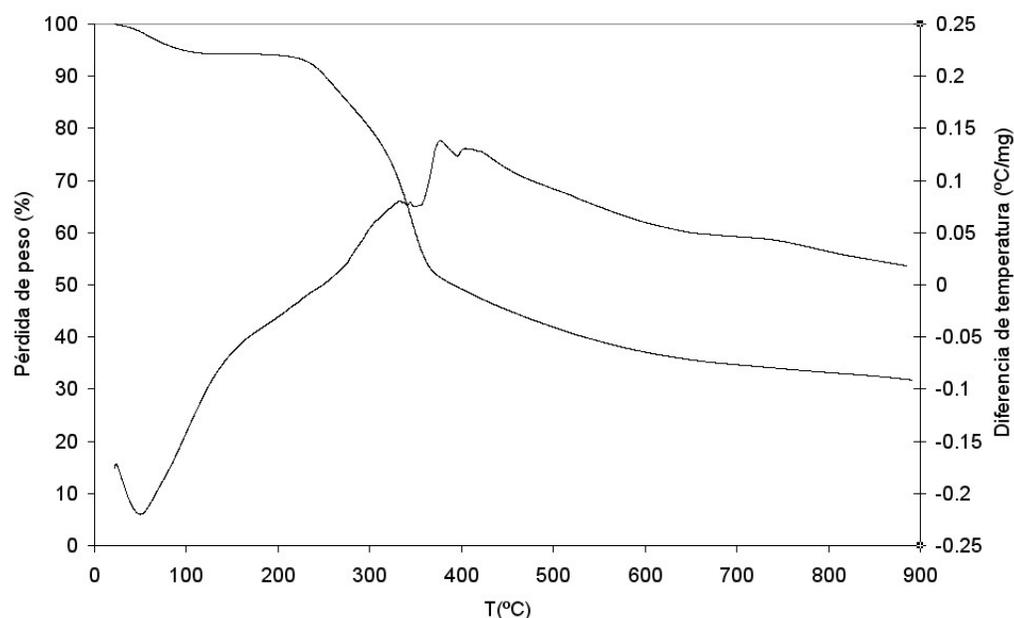


Figura 7. Análisis TGA/DTA de *Prosopis* sp.

4.2 Caracterización del material adsorbente

4.2.1 Punto de carga cero

En las Figuras 8 a 10 se muestran las gráficas de pH contra volumen de HCl/NaOH para las muestras de aserrín, carbón (C1) y carbón activado con

cloruro zinc (C2), respectivamente, así como la gráfica de los valores de pH del blanco.

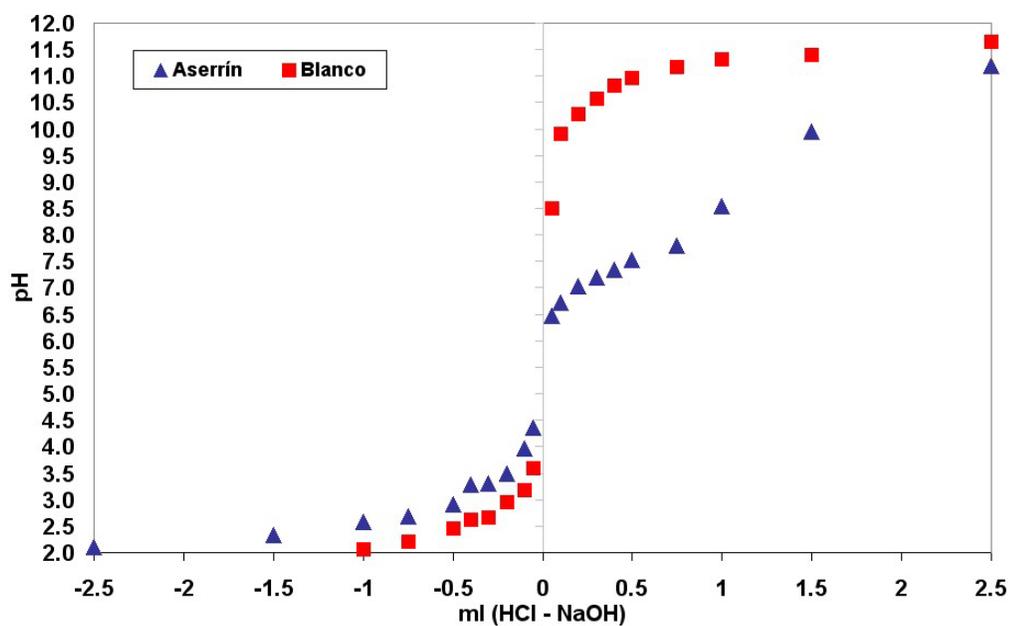


Figura 8. pH contra solución de HCl/NaOH para Aserrín de mezquite.

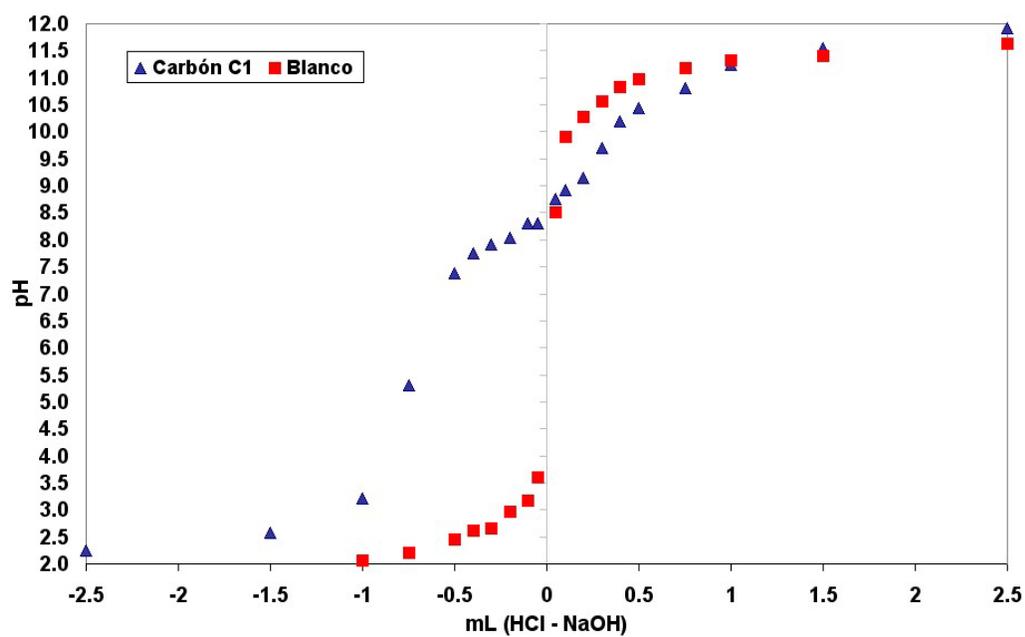


Figura 9. pH contra solución de HCl/NaOH para Carbón sin activar, C1.

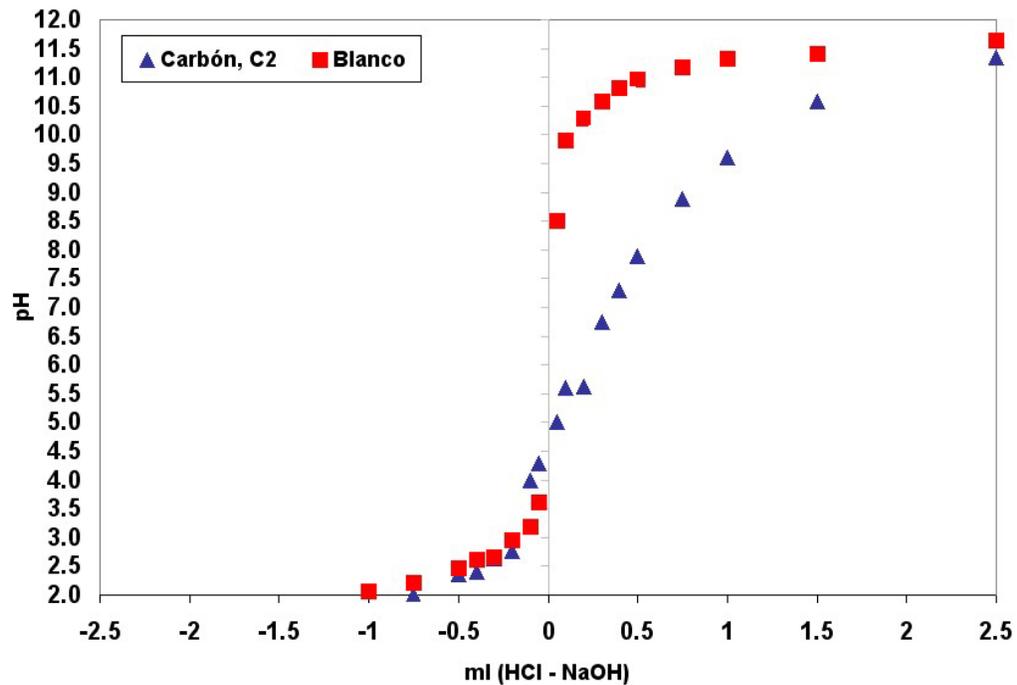


Figura 10. pH contra solución de HCl/NaOH para Carbón activado, C2.

Los iones liberados fueron calculados mediante la ecuación 1 utilizando los datos experimentales obtenidos en las gráficas anteriores. Para ello, se trazaron líneas paralelas para determinar los volúmenes de blanco y adsorbente para cada valor de pH. Los iones liberados correspondientes a cada adsorbente se muestran en la Figura 11.

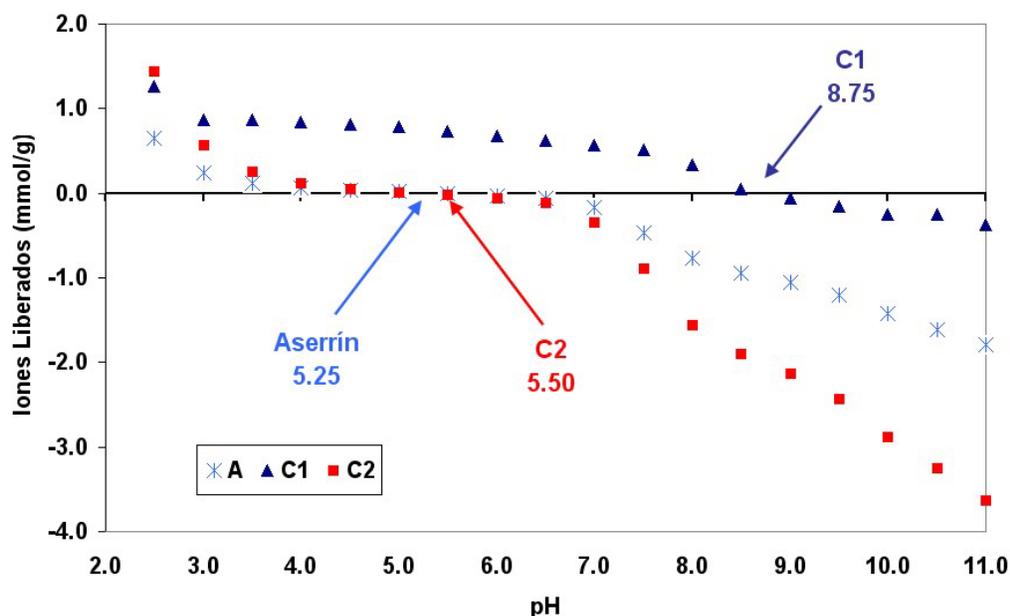


Figura 11. Iones liberados para las muestras de Aserrín, C1 y C2.

La figura 11 muestra que los puntos de carga cero para las muestras de Aserrín, C1 y C2 son de 5.25, 8.75 y 5.50, respectivamente. Ya que el colorante a adsorber es un colorante ácido (forma aniones en solución acuosa a pH mayor que su valor de pKa), por lo que se esperaría que hubiera mayor adsorción sobre una superficie donde predominen las cargas positivas, es decir, si la solución está a un valor de pH menor del punto de carga cero del adsorbente.

En la tabla 2 se muestra la determinación de la cantidad de los grupos funcionales (b) y su constante de equilibrio (pKa) obtenidos a través de la ecuación 22 con 1 o 2 parámetros. El ajuste se realizó con un modelo de regresión no lineal a través del programa Statistica 7.

$$[\text{OH}^-]_{\text{add}} = \sum_{j=1}^n \left(\frac{b_j X}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}} \right) + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] \quad (\text{Ec. 22})$$

Donde:

$[\text{OH}^-]_{\text{add}}$: Concentración de iones OH^- (mol/L).

b : Cantidad de grupos funcionales totales (mmol/g).

$[\text{H}^+]$: Concentración de iones H^+ (mol/L).

K_a : Constante de disociación.

K_w : Constante de disociación del agua.

X : Dosis de adsorbente en agua (g/mmol).

Tabla 2. Grupos funcionales del carbón y sus constantes de equilibrio.

Carbón	Modelo	b_1 (mmol/g)	pKa_1	b_2 (mmol/g)	pKa_2	R^2
C1	1 parámetro	0.46±0.02	9.80±0.1			0.91
	2 parámetros					
C2	1 parámetro	1.41±0.70	8.28±0.09			0.92
	2 parámetros	0.25±0.01	4.52±0.30	1.34±0.80	9.17±0.66	0.93

En el caso del carbón C1, se determinó la cantidad de grupos funcionales con un modelo de un parámetro, resultando en 0.46 mmol/g de carbón con un pKa de 9.80. Para C2, se aprecia un mejor ajuste de los datos al utilizar un modelo con dos parámetros, por lo tanto, se tienen 0.25 mmol/g a un pKa de 4.52 y 1.34 mmol/g a 9.17.

4.2.2 Concentración de sitios ácidos y básicos totales

En las figuras 12 y 13 se muestran las gráficas de pH y segunda derivada (D^2) contra volumen de HCl 0.1 N obtenidas de las titulaciones potenciométricas para la determinación de sitios básicos de las muestras de carbón C1 y carbón C2, donde el volumen utilizado de la solución titulante para neutralizar la muestra es identificado con el cambio de pendiente de la gráfica de D^2 contra volumen de HCl.

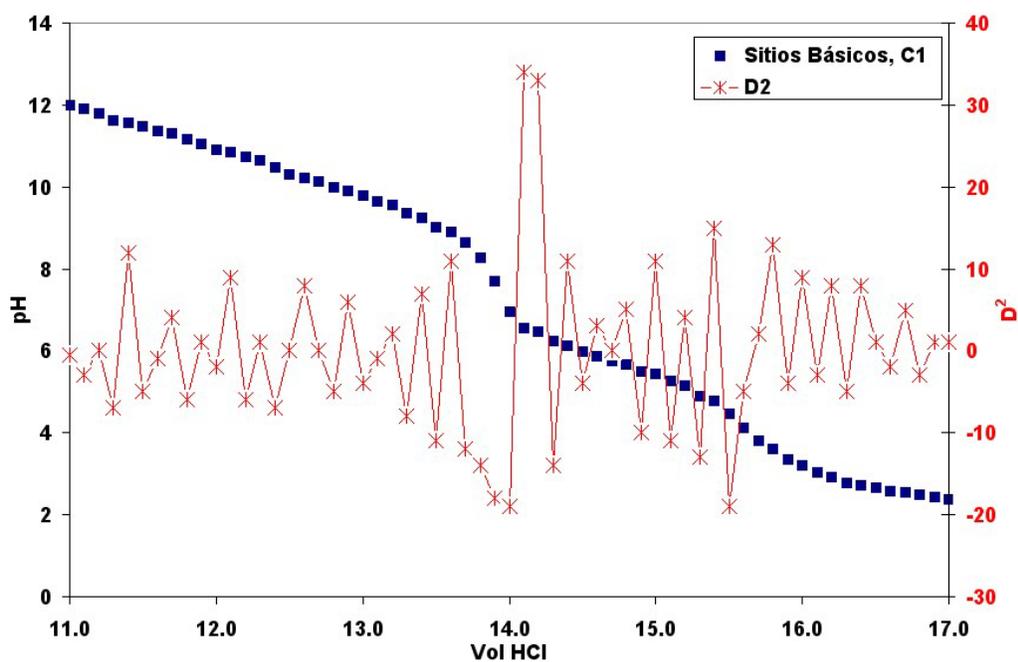


Figura 12. Titulación para determinación de sitios básicos para el carbón C1.

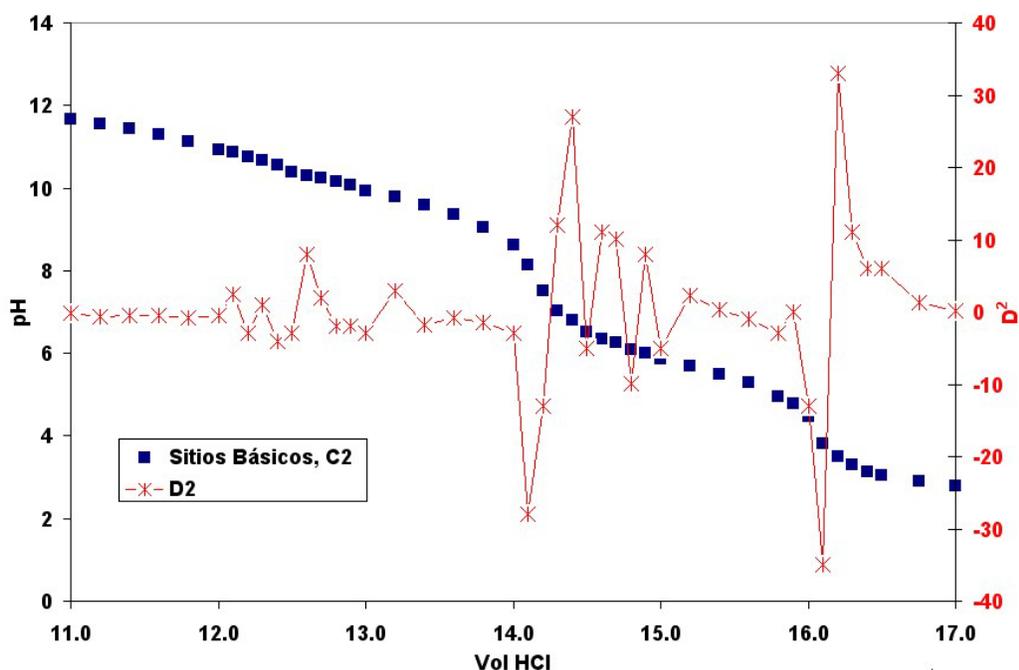


Figura 13. Titulación para determinación de sitios básicos para el carbón C2.

En las gráficas puede observarse que el volumen utilizado de la solución titulante fue de 14.1 mL para neutralizar la muestra con carbón lote C1, y de 14.3 mL para el carbón lote C2. Utilizando las ecuaciones 2 y 3, se determinó la concentración de sitios básicos para ambos adsorbentes, los cuales fueron de 1.28 y 1.11 meq/g para el carbón lote C1 y lote C2, respectivamente.

Un procedimiento similar fue realizado para la determinación de sitios ácidos para ambos adsorbentes utilizando NaOH 0.1 N estándar como solución titulante (Figuras 14 y 15).

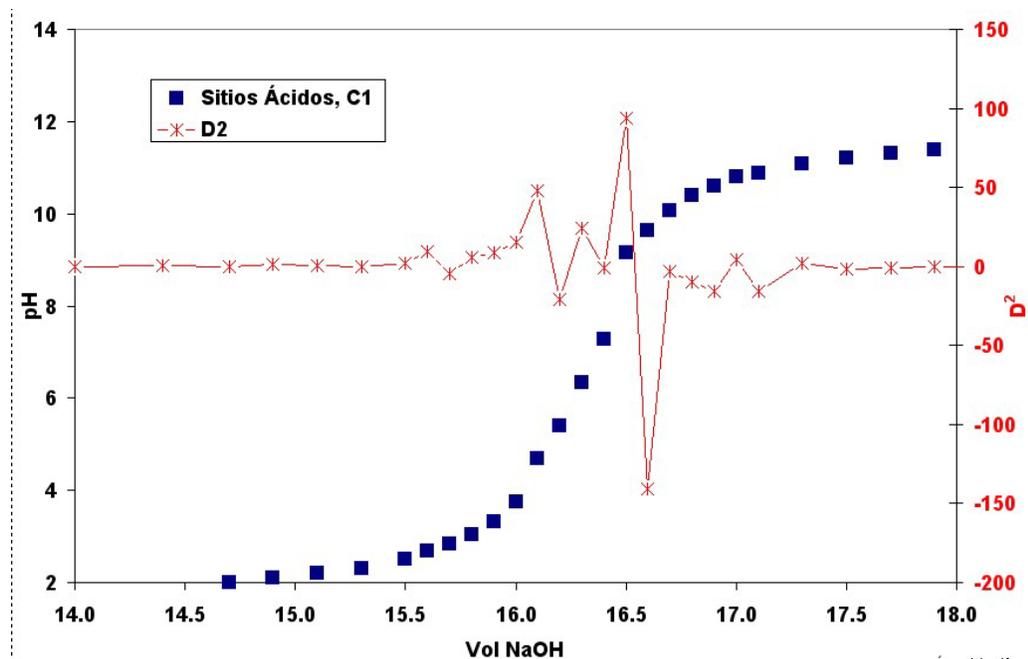


Figura 14. Titulación para determinación de sitios ácidos para el carbón C1.

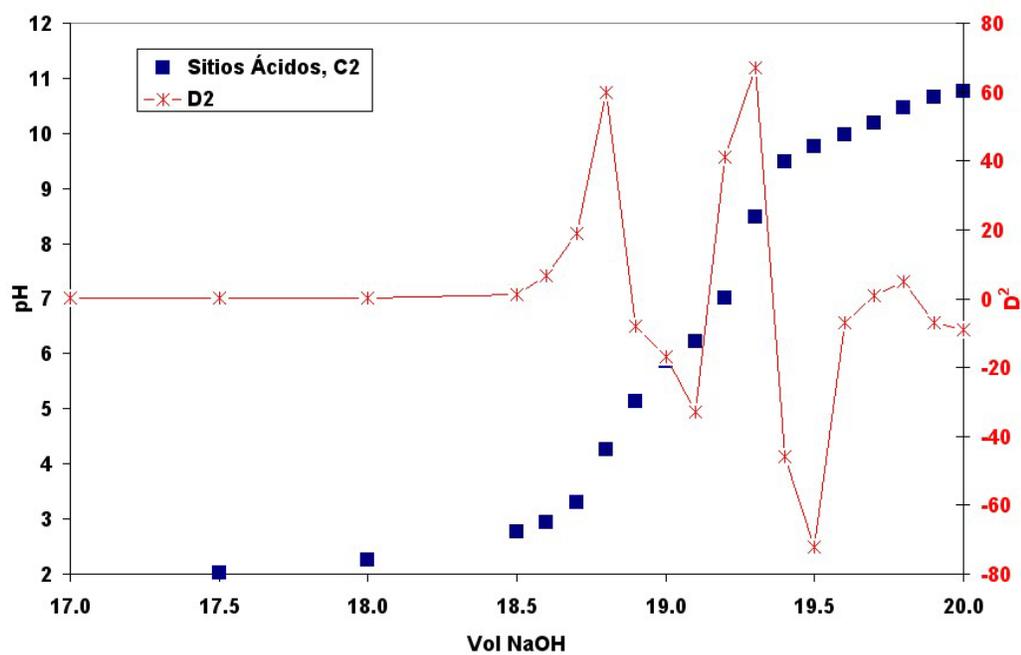


Figura 15. Titulación para determinación de sitios ácidos para el carbón C2.

El volumen utilizado de la solución titulante para neutralizar la solución con los carbones C1 y C2 fue de 16.5 y 18.8 mL respectivamente, y haciendo uso de las ecuaciones 2 y 3, se obtuvo una concentración de sitios ácidos de 0.85 para el C1 y 0.25 meq/g para el C2.

Estos valores sugieren que el carbón activado con zinc puede adsorber una mayor cantidad del colorante ácido seleccionado ya que tiene una menor cantidad de sitios ácidos que podrían provocar repulsión electrostática entre el adsorbato y el adsorbente. El punto de carga cero de C2 ($pH_{pcc} = 5.5$) indica que en soluciones acuosas a pH menor de este valor, el adsorbente se encuentra cargado positivamente favoreciendo la atracción de aniones de NA24. Sin embargo, mediante titulación potenciométrica se determinó que el pK_a del colorante es de 10.25 por lo que en soluciones acuosas con pH bajo este valor el colorante se encontrará en su forma no-iónica. Con esta información se descarta que los grupos funcionales básicos, cargados positivamente, formen enlaces con aniones en solución.

4.2.3 Área superficial y tamaño de poro

La Tabla 3 muestra los resultados de las propiedades físicas de los adsorbentes obtenidos mediante fisisorción de nitrógeno. Se puede observar que el carbón activado con zinc (C2), presenta mayor área superficial y mayor

volumen de poro, por lo tanto es posible que el adsorbente tenga una mayor capacidad de adsorción del colorante en comparación con el carbón C1.

Tabla 3. Propiedades físicas del carbón C1 y C2.

Carbón	Área superficial* (m ² /g)	Volumen de poro** (cm ³ /g)	Diámetro de poro** (nm)
C1	0.593	5.1E-04	3.41
C2	1096	3.7E-01	2.45

*Estimado por BET; **Estimado por BJH.

En las Figuras 16 y 17 pueden observarse la distribución del tamaño de diámetro de poros, donde se observa que el carbón C1 presenta microporos (<2 nm) y macroporos (>10 nm), y el carbón C2 presenta solamente microporos.

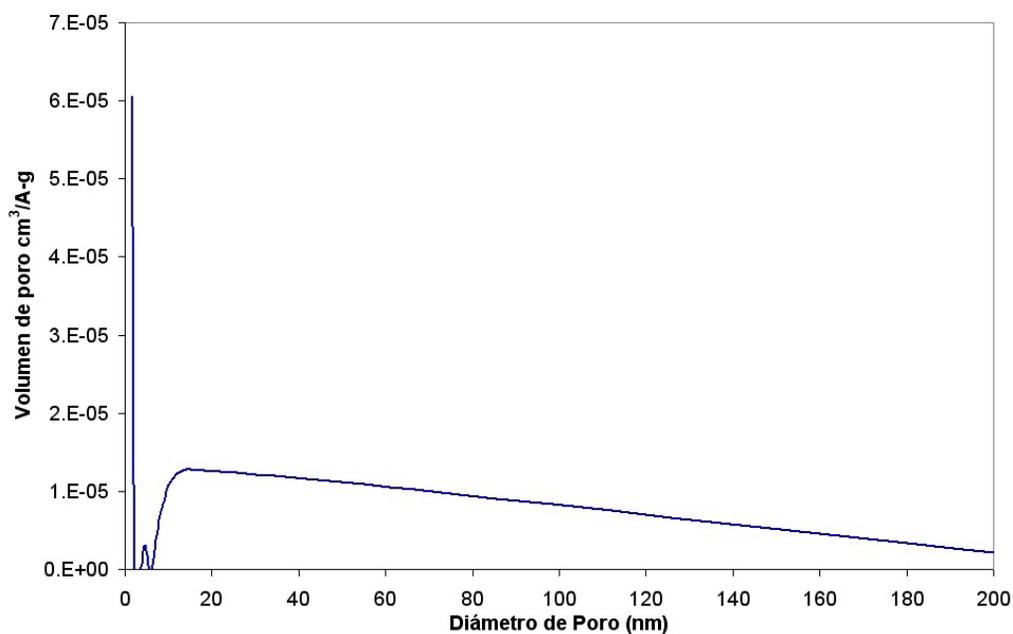


Figura 16. Distribución de tamaño de poro del carbón C1.

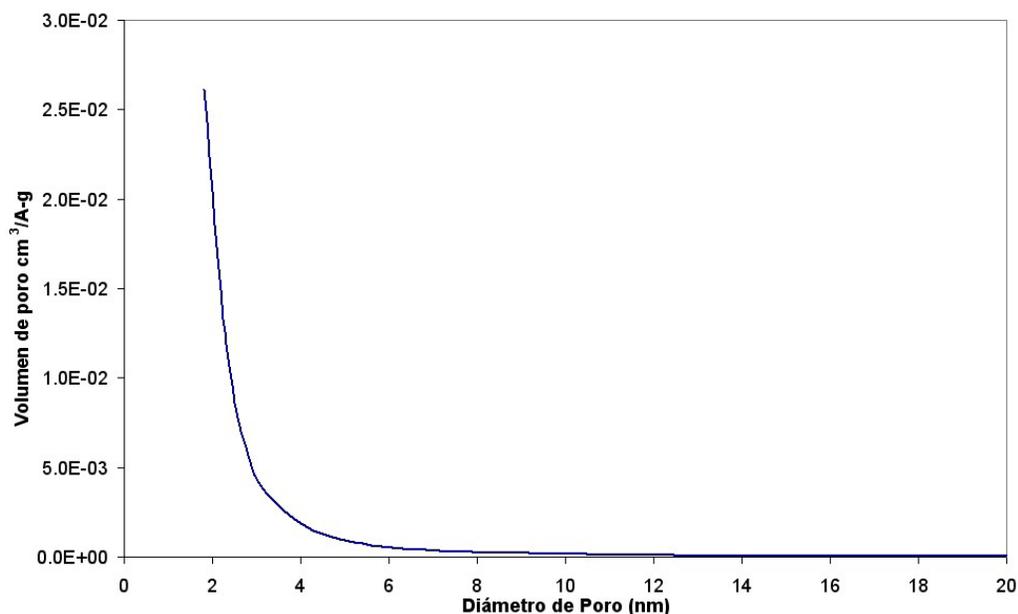


Figura 17. Distribución de tamaño de poro del carbón C2.

4.2.4 Microscopía electrónica de barrido

Se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM) junto con el microanálisis por dispersión de energías de rayos-X (EDX) sobre 4 muestras: 1) aserrín crudo, 2) aserrín impregnado con cloruro de zinc, 3) carbón C1 y 4) carbón C2. En la Figura 18 se muestran las imágenes de cada una de estas muestras. Es importante mencionar que se utilizaron diferentes acercamientos sobre las muestras ya que, como son de origen biológico, sufrían alteración durante el análisis.

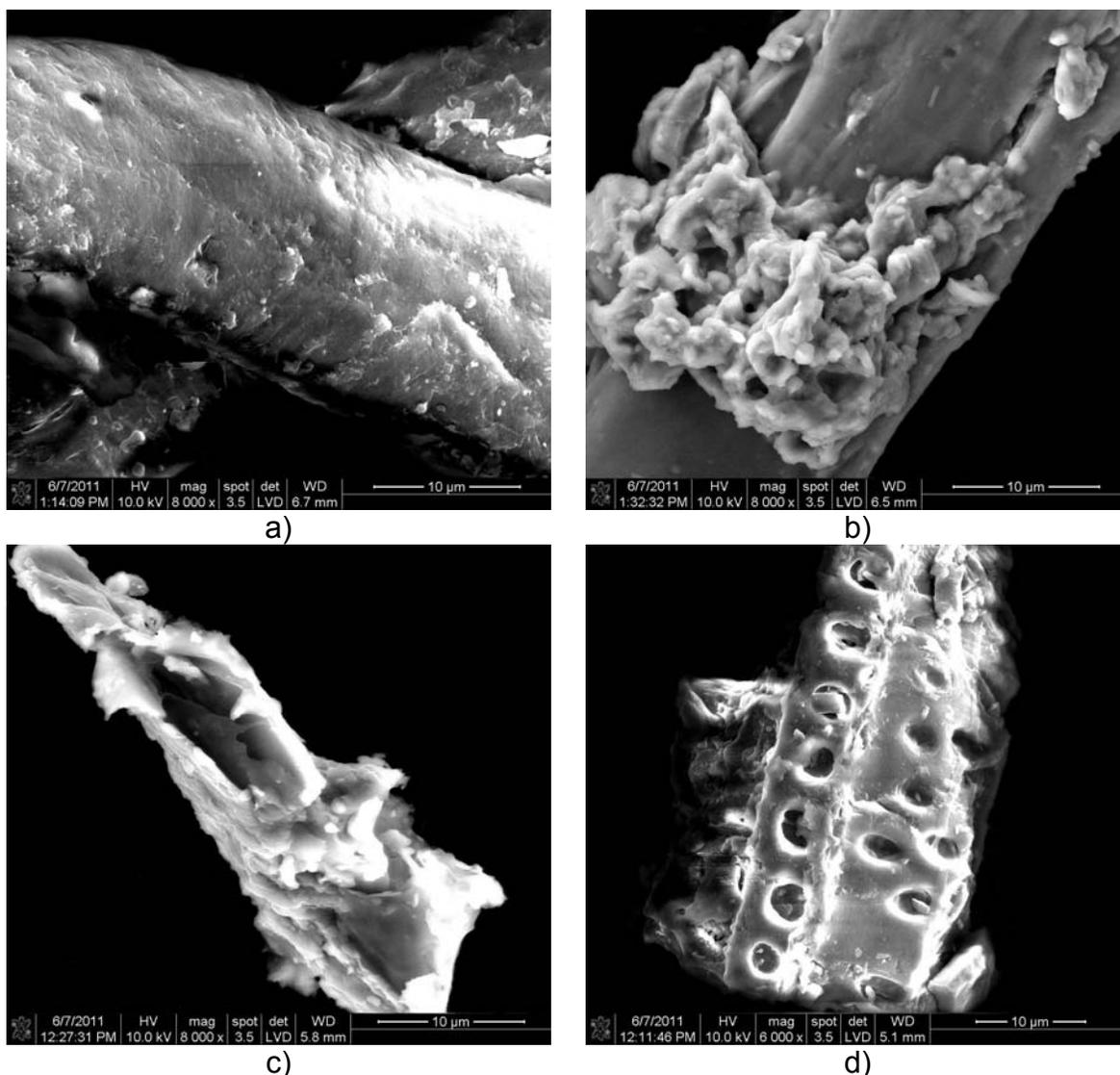


Figura 18. Imágenes SEM de a) aserrín, b) aserrín con zinc, c) C1 y d) C2.

Se puede observar en la imagen 18a una superficie lisa en comparación con la imagen 18b del aserrín impregnado con cloruro de zinc el cual presenta una superficie más rugosa debido a la presencia del cloruro de zinc. Esto se demostró con los patrones de EDX que se muestran en la Figura 19b, en dónde los picos asociados al zinc y cloro son mayores en comparación con la Figura 19a. El aserrín crudo (Figura 18a) tiene 69.17% en peso de carbón y 30.68% de

oxígeno, mientras que el aserrín impregnado con cloruro de zinc (Figura 19b) tiene 42.08% de carbón, 11.49% de oxígeno, 24.87% de cloro y 21.56% de zinc.

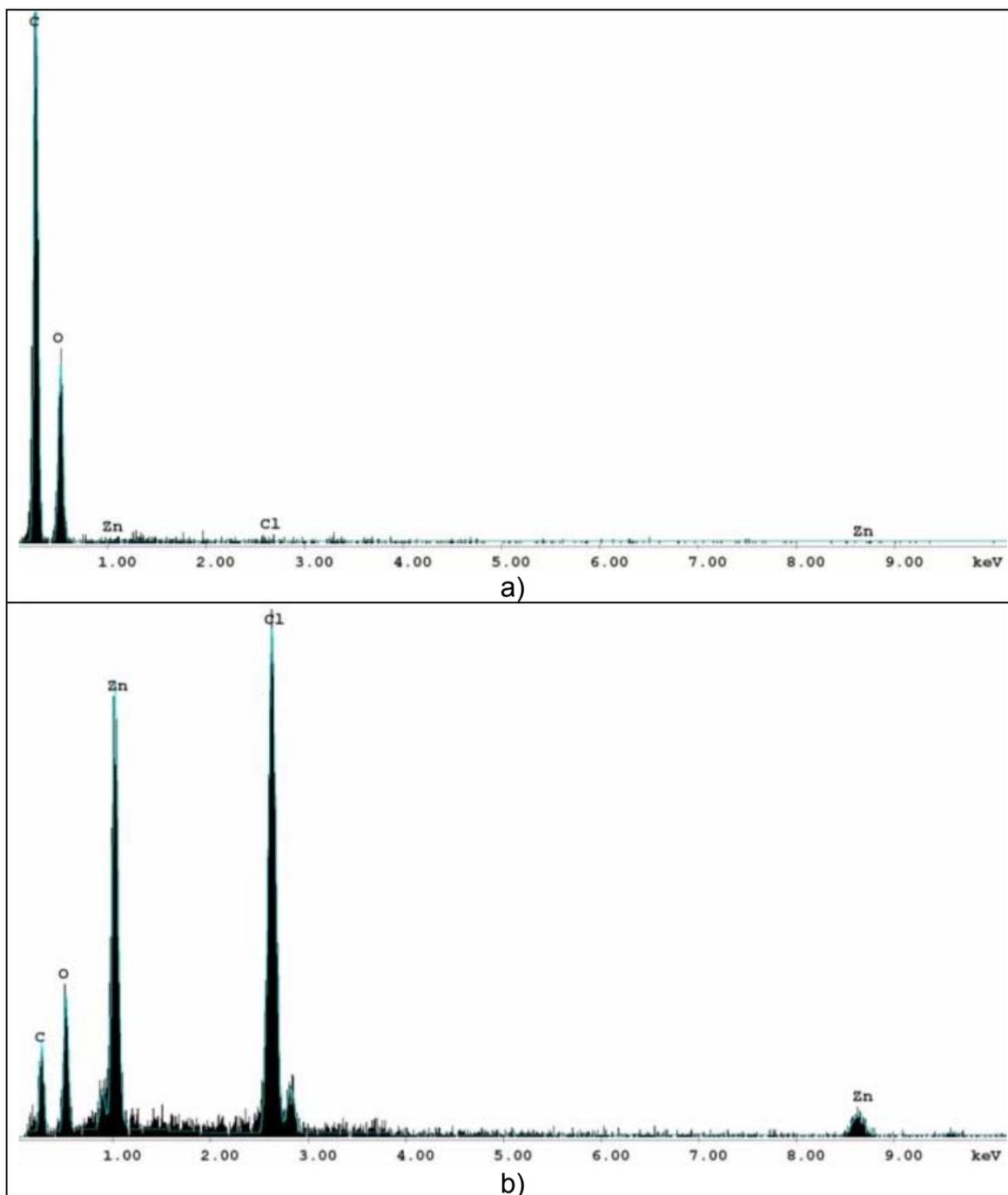


Figura 19. Patrones EDX de a) aserrín y b) aserrín impregnado con $ZnCl_2$.

Con respecto a las muestras de carbón, se logra apreciar que en el caso del carbón C2 (18d) se encontraron en general partículas más grandes en comparación con las partículas del carbón C1 (18c), además de ser más poroso lo cual concuerda con los resultados de volumen de poro obtenidas en el análisis BET donde se mostró que el carbón C2 poseía un volumen de poro mayor que el carbón C1. En la Figura 20 se muestra el patrón EDX del carbón C2 donde no se encontró la presencia de cloruro de zinc lo cual demuestra que los lavados realizados a dicho carbón fueron efectivos comprendiendo 88.66% de carbón, 10.19% de oxígeno y 1.15% de cloro.

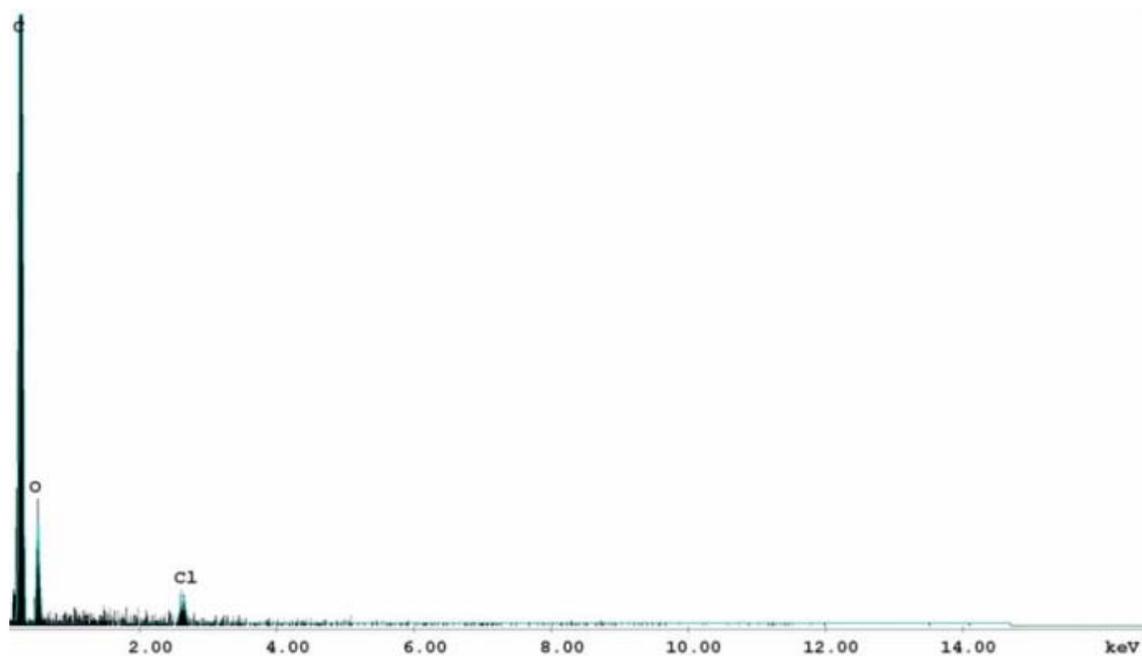


Figura 20. Patrón EDX del carbón activado con cloruro de zinc.

4.2.5 Espectrometría FT-IR

Los resultados de FT-IR se muestran en las Figuras 21 a 23. En la Figura 21 se observa el espectro del colorante Naranja Ácido 24, donde las bandas 696 a 829 cm^{-1} corresponden a aromáticos sustituidos por grupos alifáticos. Los picos de 1000 a 1200 cm^{-1} atribuyen la presencia de compuestos de azufre en forma de SO_3^- . La señal a 1175 cm^{-1} también pudiera pertenecer a un enlace OH de un aromático. La banda a 1497 cm^{-1} pertenece al enlace C-C de aromáticos y a 1595 cm^{-1} se observa la señal de C=C de aromáticos y la presencia del enlace N=N del compuesto azo del colorante.

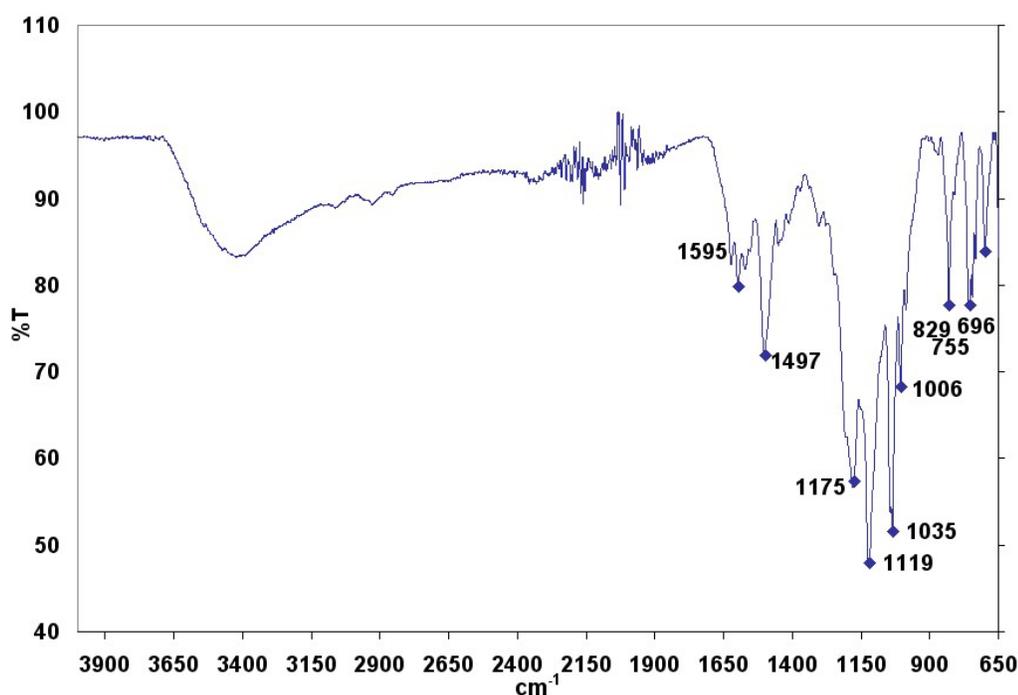


Figura 21. Espectro de transmitancia del Naranja Ácido 24

En la Figura 22 se observan los espectros de C1 antes y después de la adsorción.

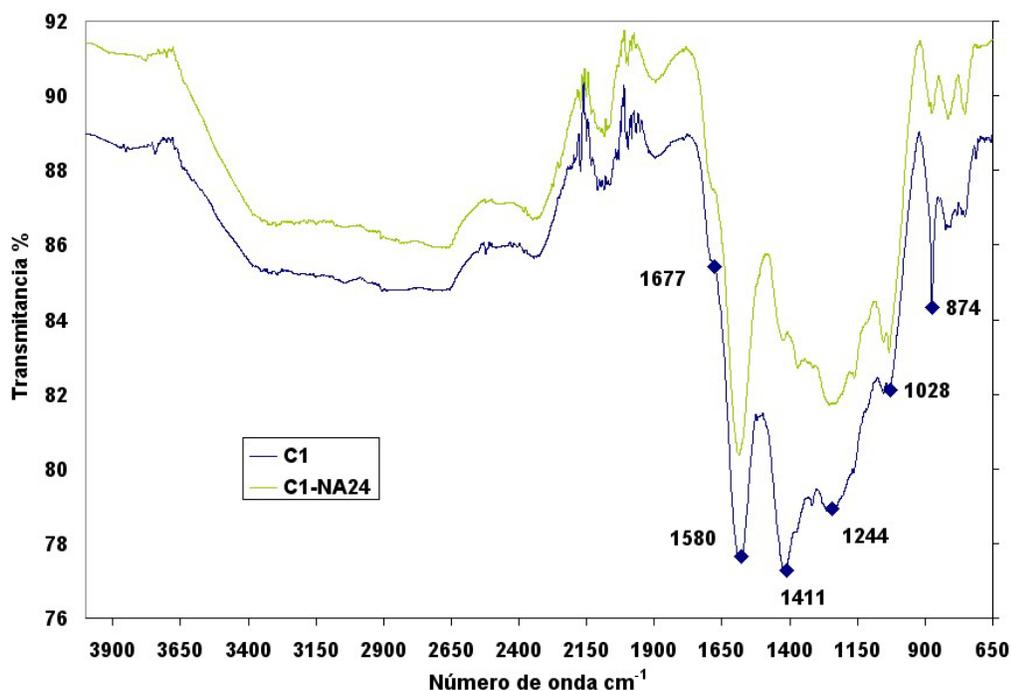


Figura 22. Espectros de transmitancia de C1 antes y después de la adsorción.

Se observan bandas a 874 y 1028 cm^{-1} que según tablas de interpretación de espectros, corresponden a enlaces de aromáticos sustituidos por grupos alifáticos. Las señales entre 1000 a 1300 cm^{-1} corresponden a enlaces C-O en éteres, fenoles, ácidos y ésteres, además la banda a 1244 cm^{-1} pudiera formar parte de un enlace C=O de un compuesto aromático. El pico de 1411 cm^{-1} pudiera pertenecer a un enlace C=O o C=C de un ácido carboxílico, quinona, aldehído o cetona. Las bandas a 1677 y 1580 cm^{-1} están asociadas con enlaces C=C de compuestos aromáticos. Además, la banda a 1677 cm^{-1} también

podiera representar la tensión C=O de un ácido carboxílico y a 1580 cm^{-1} a un enlace C=O de una quinona.

Los espectros de C1 antes y después de la adsorción son similares con la diferencia que el espectro después de la adsorción es más débil y las únicas bandas que se conservan pertenecen a diversos enlaces que forman parte de un compuesto aromático. Cabe mencionar que el colorante NA24 también posee anillos aromáticos en su estructura molecular.

En la Figura 23 se observan los espectros de transmitancia de C2 antes y después de la adsorción.

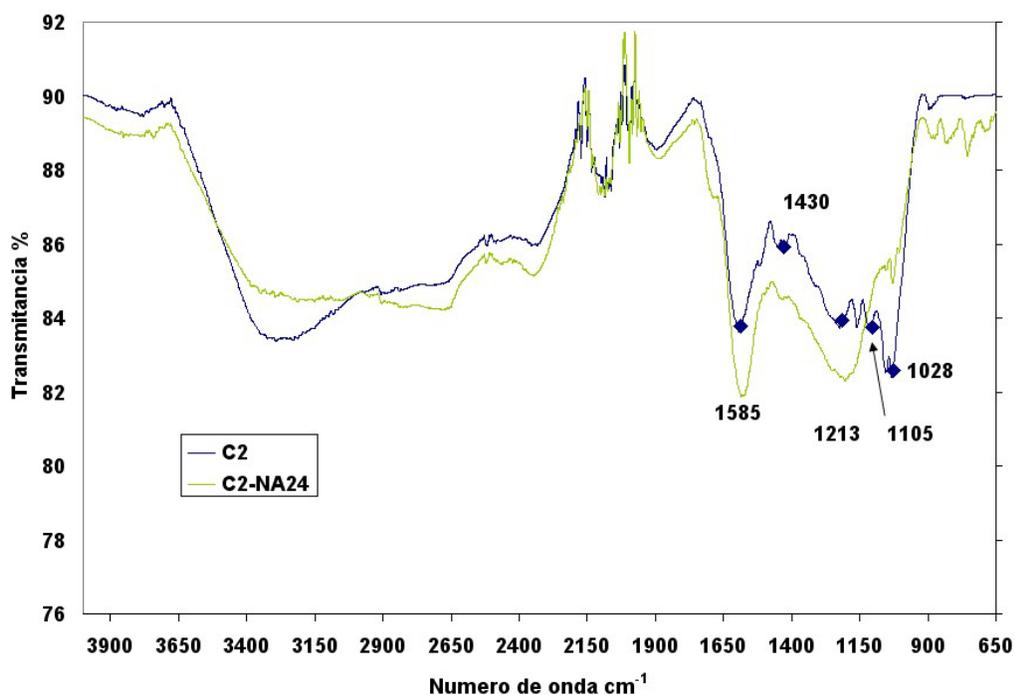


Figura 23. Espectros de transmitancia de C2 antes y después de la adsorción.

El espectro de C2 es casi similar al de C1. A 1028 cm^{-1} se encuentra la señal de compuestos aromáticos sustituidos por grupos alifáticos. Las señales entre 1105 a 1213 cm^{-1} pertenecen a enlaces C=O de aromáticos. La banda a 1430 cm^{-1} está asociada con estiramiento de enlaces C=O de ácidos carboxílicos. A 1585 y 1650 cm^{-1} muy probablemente pertenezcan a enlaces C=C de aromáticos.

El espectro de C2 después de la adsorción es similar pero con mayor intensidad. Ya que la mayoría de estas señales pertenecen a grupos aromáticos, su incremento en la intensidad de la señal podría ser debido a que, durante la adsorción, las moléculas forman varias capas sobre el adsorbente.

Comparando los espectros de los dos adsorbentes después de la adsorción, se puede observar que la intensidad del espectro es más baja para C1, ya que la adsorción es menor que en C2, de tal manera que en C1 se forma sólo una capa de moléculas de colorante, en cuanto en C2 pudieran formarse más de una capa. Celis y colaboradores (2009) obtuvieron espectros similares de FT-IR de muestras de carbón activado producidas a partir de madera de mezquite⁸¹.

4.2.6 Adsorbato (Naranja ácido 24)

La molécula del colorante naranja ácido 24 fue modelada mediante el programa VEGA ZZ con el que se determinó que el tamaño promedio de la molécula es de 15.8 Å. Dicha medida es menor al diámetro promedio del poro del carbón C1 y del carbón activado con zinc C2, el cual fue de 3.13 y 1.87 Å, respectivamente, por lo que es posible que la molécula pueda adherirse a la superficie interna del carbón en ambas muestras. Sin embargo, la molécula del NA24 es de aproximadamente 1.58 nm de largo y el diámetro del poro del carbón C2 es de 1.8 nm, es posible que una gran cantidad de la superficie interna del carbón sea inaccesible, por lo que se espera que la cinética de adsorción sea lenta.

Mediante titulación potenciométrica y utilizando el programa Statistica versión 7, se determinó el pKa del colorante Naranja ácido 24 el cual fue de 10.25. Por lo tanto, la molécula del colorante estará en su forma no-ionizada si se encuentra en una solución con pH menor.

4.3 Pruebas Preliminares de Adsorción

En esta parte del proyecto se buscó comparar la capacidad de adsorción entre el aserrín de mezquite (A) previamente lavado con agua destilada, el carbón sin activar (C1) y el carbón activado con zinc (C2).

Los resultados de adsorción de cada una de las muestras (Figura 24) revelan que el carbón C2 tuvo mayor capacidad de adsorción que los otros dos lotes. Las capacidades de adsorción del carbón C1 y del aserrín de mezquite muestran un comportamiento similar, logrando una capacidad máxima de 5.9 y 3.9 mg/g, respectivamente. El carbón C2 obtuvo una capacidad de adsorción de 30.6 mg/g, lo que representa alrededor de cinco veces la capacidad de adsorción del carbón C1.

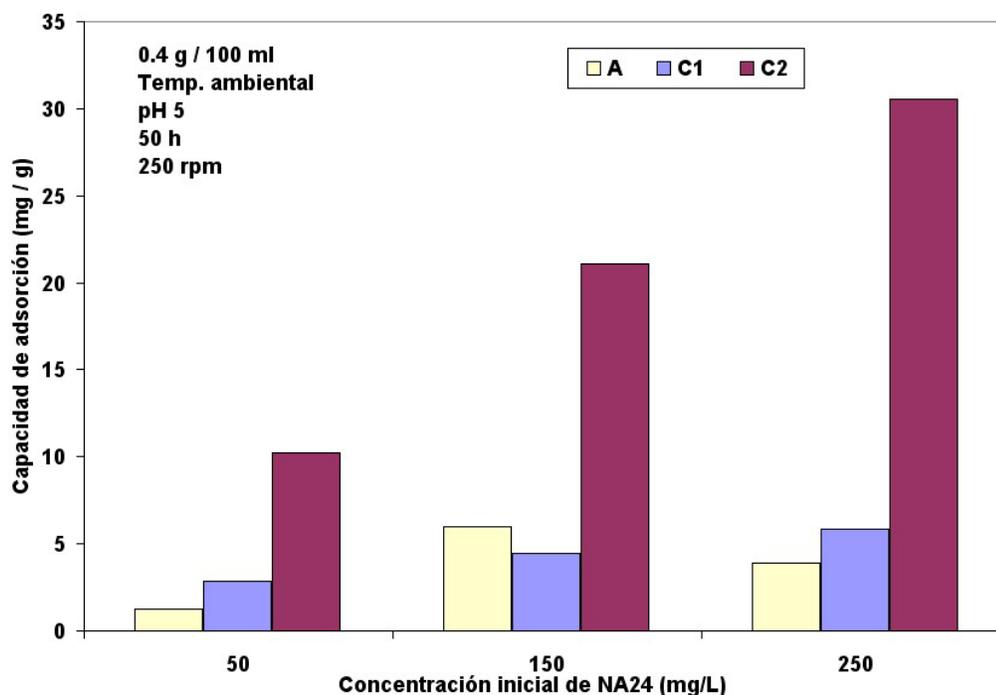


Figura 24. Capacidad de adsorción para aserrín (A), carbón sin activar (C1) y carbón activado (C2).

El lote del carbón activado con zinc (C2) fue elegido como mejor adsorbente y utilizado en las siguientes pruebas de cinética e isothermas de adsorción, análisis termodinámico, ajustes de modelos de adsorción y desorción.

4.4 Cinética del Proceso de Adsorción

La cinética de adsorción se realizó con el propósito de determinar el tiempo en el que se alcanza el equilibrio entre el adsorbato y el adsorbente, así como su efecto del pH y concentración inicial de colorante.

La cinética de adsorción se llevó a cabo a temperatura ambiente y agitación constante de 250 min^{-1} en agitadores de pruebas de jarras a una relación de 3.6 g carbón por 900 mL de solución de colorante de 1000 mg/L de concentración inicial a tres pH diferentes (5, 8 y 11). Puede observarse en la Figura 25 que la capacidad de adsorción en el equilibrio no se ve afectada por el pH. Dicho resultado fue comprobado realizando la cinética a las mismas condiciones a pH de 6.5, condición a la cual se equilibraba la adsorción. Con estas pruebas se demuestra que la adsorción del colorante no se ve afectada por el pH de la solución.

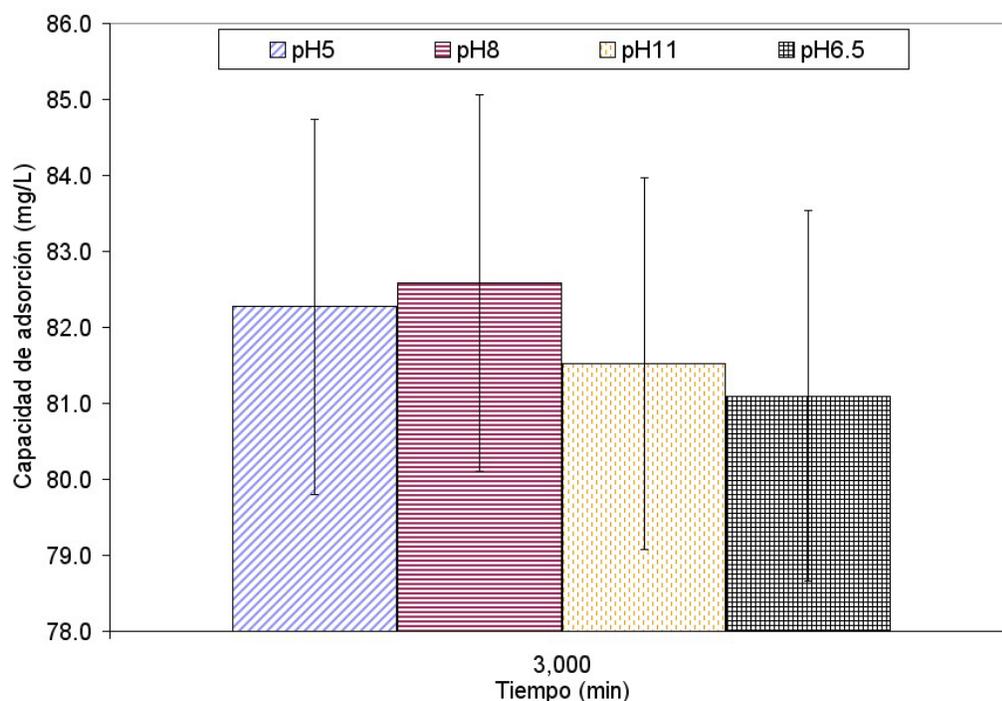


Figura 25. Capacidad de adsorción en el equilibrio a distintos valores de pH.

Un segundo mecanismo de adsorción es el propuesto por Nabais y colaboradores (2009) donde proponen que la adsorción de fenol se lleva a cabo

mediante interacciones π - π entre el anillo aromático del fenol y los electrones π presentes en la estructura aromática de la superficie del adsorbente^{78,82}. Es muy probable que este tipo de interacciones ocurra en la adsorción del NA24 sobre el carbón C2, ya que el colorante posee anillos aromáticos al igual que el fenol, además en los espectros de FT-IR se observan enlaces de anillos aromáticos presentes en C2.

Posteriormente se realizaron las cinéticas a las mismas condiciones a pH de 6.5 y a concentraciones de 500 y 100 mg/L. Utilizando estos datos, fue posible realizar el ajuste al modelo de pseudo-primer y pseudo-segundo orden. Los datos se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados de análisis de correlación para cada modelo cinético.

Modelo	Parámetro	100 ppm	500 ppm	1000 ppm
Pseudo-1er Orden	$k_1(\text{min}^{-1/2})=$	0.6909	1.1515	0.9212
	$q_e(\text{mg/g})=$	25.6803	61.8301	76.9485
	$R^2=$	0.8524	0.9581	0.9404
Pseudo-2do Orden	$q_e(\text{mg/g})=$	22.8311	78.78979	95.02993
	$k_2(\text{g/mg-min})=$	1.18E-04	1.31E-05	1.82E-05
	$R^2=$	0.8342	0.97695	0.95881

De acuerdo a estos resultados, el modelo al cual se ajustan mejor los datos es al modelo de pseudo-segundo orden para la adsorción a 1000 y 500 mg/L de concentración inicial de NA24 y en el caso de 100 mg/L se ajusta al modelo pseudo-primer orden, ya que posee un mayor coeficiente de correlación, R^2 . Dicho ajuste puede observarse en la Figura 26. El modelo de pseudo-primer orden representa una adsorción física, mientras que para los modelos de

pseudo-segundo orden, representan una adsorción química. Para el caso de las cinéticas a 1000 y 500 ppm, la adsorción no puede ser química ya que no se forman compuestos secundarios y la razón por la cual se acoplan mejor a un modelo de pseudo-segundo orden es debido a la formación de varias capas del colorante sobre la superficie del adsorbente.

Según se observó en la determinación de grupos funcionales, el carbón C2 contiene 0.25 mmol de grupos funcionales por gramo de carbón. Para las concentraciones de 100, 500 y 1000 ppm, se adsorbieron 0.21, 0.63 y 0.76 mmol de colorante NA24, respectivamente, de esta manera puede observarse que a partir de una concentración de 500 ppm los grupos funcionales son ocupados acomodándose las moléculas del colorante unas sobre otras formando capas.

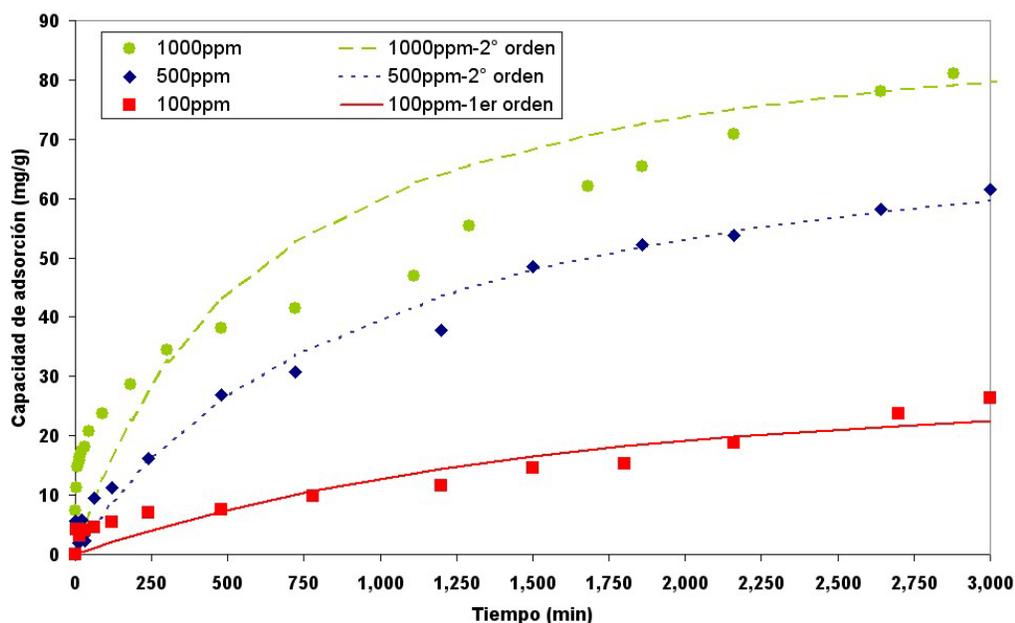


Figura 26. Ajuste de cinética de adsorción a modelos cinéticos.

4.5 Isotermas de Adsorción

En la Figura 27 pueden observarse las isotermas de adsorción a 30, 45 y 60°C a diferentes concentraciones iniciales, las corridas experimentales se realizaron por un tiempo de agitación de 50 h a 250 min⁻¹ y ajustando pH a 6.5 con una relación masa/volumen de 0.4 g de adsorbente en 100 mL de solución de colorante.

Se puede observar en el gráfico que a temperaturas más altas, la capacidad de adsorción aumentó hasta llegar a 216 mg/g de carbón a 60°C, por lo que se puede concluir que el proceso de adsorción es endotérmico y que el ΔH es mayor a 0, del que se discutirá en la siguiente sección.

Partiendo de estos resultados, se realizó el ajuste a los modelos matemáticos propuestos en la metodología (Langmuir y Freundlich).

Para el ajuste al modelo de Langmuir, se graficó “1/C” vs “1/q” trazando la ecuación de la línea recta donde $1/q_m K_L$ representa la pendiente y 1/C la intersección de la recta. En el caso del modelo de Freundlich, se utilizó la misma herramienta para graficar “log C” vs “log q” y trazar la ecuación de la línea recta con pendiente “1/n” e intersección “log K_F”. Para ambos casos, se calculó el coeficiente de correlación “R²” para determinar el mejor ajuste de las

isotermas. En la Tabla 5 se observan los parámetros de ambos modelos a las tres temperaturas, así como el coeficiente de correlación.

Tabla 5. Parámetros de los modelos de adsorción

Modelo	Parámetro	Temperatura		
		30°C	45°C	60°C
Langmuir	K_L (L/mg)	0.0016	0.0031	0.0099
	q_m (mg/g)	108.34	67.75	67.34
	R^2	0.9857	0.9767	0.9857
Freundlich	K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{g}^{1/n} \text{L}^{1/n}$)	0.2268	0.3542	0.8976
	n	1.1344	1.1767	1.3222
	R^2	0.9910	0.9785	0.9922

Ya que en ambas ecuaciones se obtuvieron coeficientes de correlación similares, es necesario conocer los criterios de uso de cada ecuación y compararlos con los datos experimentales. La ecuación de Langmuir asume que sólo puede formarse una monocapa de adsorbato sobre el adsorbente y que no existen fuerzas de interacción entre moléculas adsorbidas. Por otro lado, la ecuación de Freundlich sugiere que es posible la adsorción de moléculas del adsorbato después de formarse la primera capa de adsorbato sobre el adsorbente ⁷². En la Figura 27 se observa que no se alcanza la saturación del adsorbente aún a concentraciones altas de colorante y se favorece la idea que las moléculas del colorante se adsorben sobre las moléculas ya adsorbidas, por lo que el modelo de Freundlich es el más adecuado.

Los bajos valores de K_F indican una adsorción física según menciona Polat y colaboradores (2006) esto fortalece los resultados obtenidos en el análisis termodinámico⁷⁸.

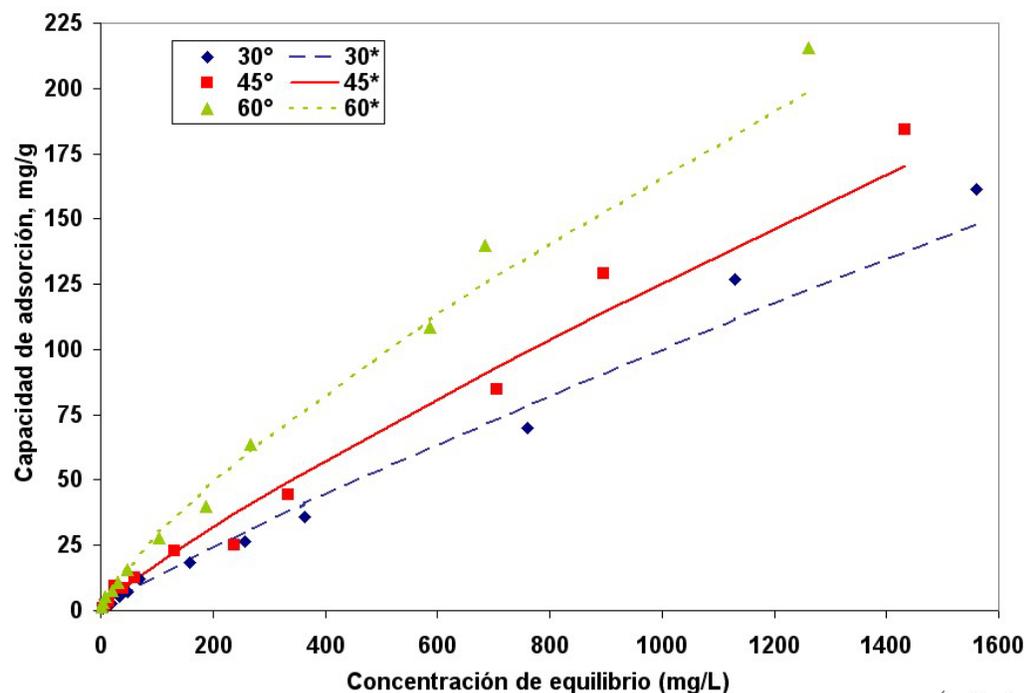


Figura 27. Ajuste de las isotermas de adsorción al modelo de Freundlich.

4.6 Análisis termodinámico

Con los datos de las isotermas de adsorción fue posible calcular los parámetros termodinámicos y determinar el tipo de proceso de adsorción que se está llevando a cabo. En la Tabla 6 se observan los datos de capacidad de adsorción máxima y concentración en el equilibrio a tres temperaturas, y mediante la ecuación 13 se calculó la energía libre de Gibbs, ΔG . Mediante la

ecuación 15 y graficando $\ln\left(\frac{C_A}{C_S}\right)$ (C_A : masa de adsorbato en el adsorbente en mg, C_S : masa de adsorbato en la solución en el equilibrio en mg) en el eje de las ordenadas y $(1/T)$ en el eje de las abscisas, fue posible calcular los valores de entalpía, ΔH y entropía, ΔS . En la Figura 28 puede observarse la gráfica de la ecuación 15.

Tabla 6. Determinación de parámetros termodinámicos

T, K	Q, mg/g	C_{eq} , mg/L	C_A , mg	C_S , mg	ΔG , kJ/mol	ΔH , kJ/mol	ΔS , J/mol-K
303	161	1561	64.59	156.05	2.22	13.98	38.70
318	184	1433	73.72	143.31	1.76		
333	216	1262	86.24	126.19	1.05		

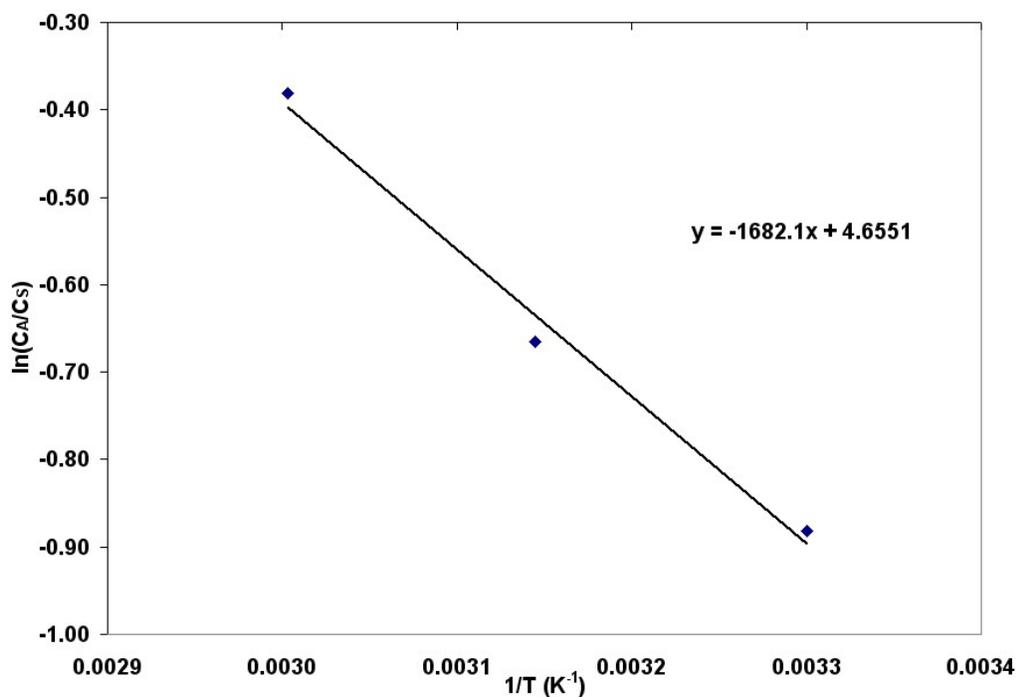


Figura 28. Determinación de parámetros termodinámicos

El valor positivo de ΔG indica que el proceso no es espontáneo y el ΔH positivo tiene carácter endotérmico y que requiere energía para poderse llevar a cabo, lo que explicaría por qué se tiene mayor capacidad de adsorción a temperaturas más altas. El valor absoluto del ΔH muestra que se está llevando a cabo una adsorción física ($\Delta H < 25$ kJ/mol). El cambio de entropía, ΔS , positivo indica que el proceso es reversible.

4.7 Desorción del colorante

Como parte de la investigación económica del material, es necesario determinar si el adsorbente pueda ser recuperado y utilizado nuevamente en el proceso de adsorción, es decir, remover el colorante del adsorbente. Para tal determinación, se realizó una prueba preliminar de desorción con diferentes eluentes con el fin de elegir al que presente mejores resultados. Los eluentes utilizados fueron los siguientes:

- NaOH 0.01 N,
- NaOH 0.01 N diluido con NaCl 1 M,
- HCl 0.01 N,
- HCl 0.01 N diluido con NaCl 1 M,
- Etanol al 10%, y
- Etanol al 20%

Los mejores resultados de desorción se obtuvieron al utilizar como eluente el NaOH 0.01 N diluido con agua, por lo que se prosiguió con las pruebas

definitivas utilizando este eluente a más alta concentración de NaOH. Para ello, se utilizó el adsorbente con colorante proveniente de las pruebas de isothermas de adsorción (12 puntos de concentración inicial de 10 a 2000 mg/L) y se probó la desorción utilizando dos eluentes, NaOH 0.1 N y NaOH 0.5 N. Los resultados pueden observarse en la Tabla 7, llevando la agitación constante a 250 min⁻¹ durante 24 h y temperatura ambiente.

Tabla 7. Resultados de la recuperación de adsorbente

Eluente	Muestra	C _o de NA24 (mg/L)	Q (mg/g)	NA24 en adsorbente (mg)	C _f (mg/L)	NA24 desorbido (mg)	% Recuperación
NaOH 0.1 N	1	10	1.28	0.51	4.9	0.25	47.7
	2	20	3.27	1.31	12.1	0.61	46.3
	3	30	5.51	2.20	19.6	0.98	44.5
	4	50	7.84	3.14	24.9	1.25	39.7
	5	70	10.97	4.39	27.5	1.38	31.3
	6	100	15.65	6.26	19.1	0.96	15.3
	7	200	27.88	11.15	27.0	1.35	12.1
	8	350	31.83	12.73	28.1	1.41	11.0
	9	500	63.58	25.43	27.9	1.40	5.5
	10	1000	108.30	43.32	33.3	1.67	3.8
	11	1500	162.83	65.13	31.6	1.58	2.4
	12	2000	215.60	86.24	39.1	1.96	2.3
NaOH 0.5 N	1	10	1.28	0.51	5.1	0.26	49.7
	2	20	3.27	1.31	12.2	0.61	46.7
	3	30	5.51	2.20	19.7	0.985	44.7
	4	50	7.84	3.14	26.3	1.315	41.9
	5	70	10.97	4.39	29.7	1.485	33.9
	6	100	15.65	6.26	35.9	1.795	28.7
	7	200	27.88	11.15	24.6	1.23	11.0
	8	350	31.83	12.73	18.0	0.9	7.1
	9	500	63.58	25.43	26.4	1.32	5.2
	10	1000	108.30	43.32	37.5	1.875	4.3
	11	1500	162.83	65.13	62.0	3.1	4.8
	12	2000	215.60	86.24	63.6	3.18	3.7

Se puede observar que los mejores resultados se obtuvieron con el NaOH 0.5 N, por lo que se elaboró un segundo ciclo de desorción y encontrar si es posible recuperar el resto del naranja ácido 24 adsorbido. Los resultados pueden observarse en la Tabla 8 donde se muestra que el carbón utilizado para adsorber altas concentraciones de colorante (1000 a 2000 mg/L) sigue desorbiendo por lo que es posible que ese carbón pueda ser utilizado nuevamente en pruebas de adsorción.

Tabla 8. Resultados del segundo ciclo de recuperación del adsorbente

Muestra	C _o de NA24 (mg/L)	NA24 en adsorbente (mg)	C _f (mg/L)	NA24 desorbido (mg)	% Recuperación
1	10	0.26	4.5	0.23	87.1
2	20	0.70	9.8	0.49	70.3
3	30	1.22	13.2	0.66	54.2
4	50	1.82	7.7	0.39	21.1
5	70	2.90	6.9	0.35	11.9
6	100	4.47	8.5	0.43	9.5
7	200	9.92	5.5	0.28	2.8
8	350	11.83	4.2	0.21	1.8
9	500	24.11	5.5	0.28	1.1
10	1000	41.45	9.1	0.46	1.1
11	1500	62.03	19.0	0.95	1.5
12	2000	83.06	15.0	0.75	0.9

Se obtuvo un porcentaje de recuperación en el segundo ciclo debido principalmente a la presencia de varias capas de moléculas del colorante sobre el adsorbente unidos por enlaces que en el primer ciclo fueron difíciles de romper y lográndose romper casi completamente hasta el segundo ciclo.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos en esta investigación, se logró la reducción de la concentración del colorante naranja ácido 24 mediante la adsorción con carbón activado con zinc a partir de madera de mezquite aún a concentraciones superiores a los 1000 mg/L. Los resultados obtenidos en esta investigación, sugieren que el adsorbente estudiado es un adsorbente competitivo para la adsorción de colorantes de soluciones acuosas, ya que su producción se da a temperaturas relativamente bajas y por una hora de carbonización. Se obtienen buenos resultados de adsorción a temperatura ambiente, con opción a mejorarse al aumentar la temperatura de operación.

Se realizó análisis elemental sobre el material seleccionado donde se obtuvo un porcentaje de carbón del 45%, el cual se comprobó durante la carbonización donde el carbón resultante fue de un 50% del material inicial.

En la caracterización del material adsorbente, el punto de carga cero del carbón C1 y C2 es de 8.75 y 5.50 respectivamente, los cuales indican que la carga superficial del carbón C1 es positiva y la del carbón C2 es negativa en una solución a pH 6.5 debido a que el carbón C2 posee menos grupos funcionales básicos que C1. El pKa del naranja ácido 24 es de 10.25, y ya que el pH de la solución es menor al valor del pKa, el colorante se encontrará en su forma no ionizada.

Mediante la activación con cloruro de zinc, se logró un aumento en el área superficial y volumen de poro de 0.59 a 1340 m²/g y de 5.06 x 10⁻⁴ a 6.24 x 10⁻¹ cm³/g, respectivamente, y por otro lado, se produjo una disminución del diámetro de poro de 3.41 a 1.85 nm.

En los espectros de FT-IR pueden apreciarse un aumento después de la adsorción del NA24 sobre el carbón C2 de las bandas de 700 a 830, 1200 y 1585 cm⁻¹ característicos de los compuestos presentes en el colorante, indicando que dicho adsorbato se adsorbe en la superficie del adsorbente.

Como se observó en las pruebas preliminares, se logró un aumento de la capacidad de adsorción de 5 a 30 mg/g al activar el carbón C2 con cloruro de zinc, debido principalmente a que posee mayor área superficial. De esta manera, se seleccionaron las condiciones de tratamiento del C2 como las óptimas.

Se puede concluir, que el pH de la solución del proceso no tuvo efecto significativo en la capacidad de adsorción debido a que no hay interacción de los grupos funcionales del adsorbente con los iones del colorante ya que éste se encuentra en su forma no ionizada.

La cinética de adsorción se ajusta mejor al modelo de pseudo-segundo orden al manejar concentraciones iniciales de 500 y 1000 ppm debido a la formación de varias capas de colorante y al modelo de pseudo-primer orden con una concentración de 100 ppm, alcanzando el equilibrio a las 50 horas. La velocidad inicial de adsorción es lenta, debido a que la molécula del colorante tiene un tamaño de aproximadamente 1.5 nm, lo cual indica que el contacto con la superficie interna del carbón es limitado ya que posee un diámetro de poro de 2.45 nm.

El mecanismo de adsorción del naranja ácido 24 en el carbón C2, se da por enlaces π - π con los grupos funcionales de aromáticos de la superficie del carbón y los anillos aromáticos del colorante, los resultados obtenidos evidencian que se forman varias capas de moléculas de colorante ya que durante el proceso de adsorción no se logró saturar el adsorbente con el colorante, aún utilizando concentraciones de 1500 y 2000 mg/L. Esto se puede ver en el espectro infrarrojo del carbón C2 antes y después de la adsorción, donde se observa un aumento en las señales de dichos grupos aromáticos después de la adsorción.

Como evidencia de lo anterior, se obtuvo un mejor ajuste de las isothermas de adsorción con el modelo de Freundlich donde se sugiere la formación de varias capas de adsorbato sobre la superficie del adsorbente después de formarse la primera capa.

En cuanto a la termodinámica del proceso, el valor de ΔH de 13.98 kJ/mol indica que es un proceso físico y que es de carácter endotérmico, es decir, requiere un aumento de temperatura para lograr una capacidad de adsorción más alta. Los valores positivos de ΔG entre 1.05 y 2.22 kJ/mol y ΔS de 38.70 J/mol-K, muestran una adsorción no espontánea y reversible. La conclusión con respecto a que se está llevando a cabo una adsorción física se refuerza con los valores de la constante de Freundlich (KF) menores a la unidad, los cuales por su magnitud indican que se trata de un proceso de fisisorción.

En cuanto a la recuperación del colorante, el eluente con mejores resultados fue la solución de NaOH 0.5 N el cual fue capaz de obtener una recuperación equivalente al 50% en el primer ciclo y hasta un 87% en el segundo ciclo, concluyéndose que es necesario realizar dos ciclos debido a que el adsorbente posee varias capas de moléculas de colorante.

5.2 Recomendaciones

A pesar de que el área de superficial obtenida con el carbón C2 fue bastante buena, existe un área de oportunidad en el diámetro de poro, por lo que se sugiere buscar la manera de aumentar el diámetro de poro, ya sea utilizando una velocidad de calentamiento más lenta o un tiempo residencia mayor durante la carbonización del aserrín de mezquite, de tal manera que la molécula del colorante tenga fácil acceso al área superficial interna del adsorbente. De esta manera sería posible un proceso de adsorción con una velocidad inicial más alta.

REFERENCIAS

1. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales; Informe de la situación del Medio Ambiente en México; Compendio de estadísticas ambientales, México, 2008.
2. Arellano Díaz, Javier; Introducción a la Ingeniería Ambiental; Ed. Alfaomega, México, 2002.
3. Vigil, Kenneth M.; Clean Water, an introduction to water quality and water pollution control; Ed. Kenneth M. Vigil, Oregon, 2003.
4. Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente; Agenda Ecológica Federal 2008, México, D.F. 26 de abril de 2007.
5. Bhatnagar, Amit, Mika Sillanpaa; Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – A review; Chemical Engineering Journal, 157, 2010, pp. 277-296.
6. WHO – UNICEF; Global Water Supply and Sanitation Assessment 2000 Report; Iseman Creative, 2000.
7. Namasivayam, C., D.Sangeetha, R.Gunasekaran; Removal Of Anions, Heavy Metals, Organics And Dyes From Water By Adsorption Onto A New Activated Carbon From Jatropha Husk, An Agro-Industrial Solid Waste; IChemE, Part B, Process Safety and Environmental Protection, Vol. 85 (B2), 2007, pp. 181-184.
8. WanNgah, W. S., M. A. K. M. Hanafiah; Removal of heavy metal ions from waste water by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review; Bioresource Technology, Vol. 99, 2008, pp. 3935–3948.

9. Admaruzzaman, M; Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review; *Adv. Colloid Interface Sci* (2008).
10. Harrison, Roy M.; *Pollution: causes, effects and control*; Ed. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.
11. *Environmental Health Criteria, 162*; International Program on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, 1994.
12. T. Colburn, C. Clement; *Chemically Induced Alterations in Sexual and Functional Development: The Wildlife-Human Connection*; Ed. T. Colburn, C. Clement, Princeton Scientific Publishing, New Jersey, 1992.
13. M. J. Wilkinson, I. Milne, R. Mascarenhas and J. Fawell, 3/94, *WRc*, 1994.
14. Institute of Environmental Health, University of Leicester, 1995.
15. Namasivayam, C., D.Sangeetha; Equilibrium and kinetic studies of adsorption of phosphate onto ZnCl₂ activated coir pith carbon; *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 280, 2004, pp. 359-365.
16. Ozer, Ayla; Gonul Akkaya, Meral Turabik; Biosorption of Acid Blue 290 (AB 290) and Acid Blue 324 (AB 324) dyes on *Spirogyra rhizopus*; *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B135, 2006, 355-364.
17. Gupta, V. K., Imran Ali, V. K. Saini, Tom Van Gerven, Bart Van der Bruggen, and Carlo Vandecasteele; Removal of Dyes from Wastewater Using Bottom Ash; *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 3655-3664.
18. Preethi S., A. Sivasamy, S. Sivanesan, V. Ramamurthi, and G. Swaminathan; Removal of Safranin Basic Dye from Aqueous Solutions by Adsorption onto Corncob Activated Carbon; *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 7627-7632.
19. Mohan, Dinesh, Kunwar P. Singh, Gurdeep Singh, and Kundan Kumar; Removal of Dyes from Wastewater Using Flyash, a Low-Cost Adsorbent; *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 3,688-3,695.

20. Allen, Stephen J., Quan Gan, Ronan Matthews, and Pauline A. Johnson; Mass Transfer Processes in the Adsorption of Basic Dyes by Peanut Hulls; *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 1942-1949.
21. Robinson, Tim, Bennett Chandran, G. Sathya Naidu, Poonam Nigam; Studies on the removal of dyes from a synthetic textile effluent using barley husk in static-bath mode and in a continuous flow, packed-bed, reactor; *Bioresource Technology*, Vol. 85, 2002, pp. 43-49.
22. S. Oliveira, Leandro, Adriana S. Franca, Thiago M. Alves, Sonia D. F. Rocha; Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters; *Journal of Hazardous Materials*, 2008.
23. Moeller, G.E., M.A. Garzón; Desarrollo de tecnologías no convencionales para el tratamiento de efluentes de la fabricación de colorantes tipo azo; *Anuario IMTA*, 2003.
24. Mohanty, Kaustubha, J. Thammunaidu, B. C. Meikap, and M. N. Biswas; Removal of Crystal Violet from Wastewater by Activated Carbons Prepared from Rice Husk; *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 5165-5171.
25. Rivas, Germán Tenorio; Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna; Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, Depto. De Ingeniería Química; Octubre 2006.
26. Boonamnuayvitaya, Virote, Chaiyan Chaiya, Wiwut Tanthapanichakoon, Somnuk Jarudilokkul; Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay; *Separation and Purification Technology*, 2004, 35, 11-22.
27. Eckenfelder, Jr., W. Wesley; *Industrial Water Pollution Control*; Ed. McGraw-Hill, China, 2001.
28. Ramalho, R.S.; *Tratamiento de aguas residuales*; Ed. Reverté, Nueva York, 1983.

29. Baruth, Edward E.; Water Treatment Plant Design; Ed. McGraw-Hill, United States, 2005.
30. Zonoozi, Maryam Hasani, Mohammad Reza Alavi Moghaddam, Mokhtar Arami; Removal Of Acid Red 398 Dye From Aqueous Solutions By Coagulation/Flocculation Process; Environmental Engineering and Management Journal, November/December 2008, Vol. 7, No. 6, 595-599.
31. Amuda, O.S., I.A.Amoo; Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment; Journal of Hazardous Materials, 2007, vol. 141, no3, pp. 778-783.
32. Perry, Robert H.; Manual del Ingeniero Químico; Ed. Mc Graw Hill, 2003.
33. Cortez, Susana, Pilar Teixeira, Rosario Oliveira, and Manuel Mota; Fenton's oxidation as post-treatment of a mature municipal landfill leachate; World Academy of Science, Engineering and Technology 57, 2009.
34. Poznyak, Tatyana, Pablo Colindres and Isaac Chairez; Treatment of Textile Industrial Dyes by Simple Ozonation with Water Recirculation; J. Mex. Chem. Soc. 2007, 51(2), 81-86.
35. Arróyave Rojas, Joan Amir, Luis Fernando Garcés Giraldo, Álvaro Arango Ruiz; Mineralización del colorante Tartrazina mediante un proceso de oxidación avanzada; Revista Lasallista de Investigación, Vol. 6, núm. 2, 2009, pp. 46-53.
36. García L., Liliana Judith., Ma. Del Sagrario Alonso Z., Patricia Balderas H., Carlos Barrera D., Gabriela Roa M.; Degradación De Un Colorante Vegetal Aplicando Un Proceso De Oxidación Avanzada;; V Congreso Internacional Y El Xi Congreso Nacional De Ciencias Ambientales; Universidad Autónoma del Estado de Morelos; 2006.
37. Navajas Álvarez, Leire; Mineralización del herbicida Desmetrina mediante procesos electroquímicos de oxidación avanzada; Universidad Politécnica de Catalunya, 2010.

38. Rasheed M.A.Q. Jamhour; New Inorganic Ion-Exchange Material for the Selective Removal of Fluoride from Potable Water Using Ion-selective Electrode; American Journal of Environmental Sciences 1(1): 1-4, 2005.
39. Fonfría, Ramón Sans y Joan de Pablos Rivas; Ingeniería ambiental: Contaminación y tratamientos"; Editorial PRODUCTICA; Barcelona, 1989.
40. Felissia, Fernando.E., Area, María C., Barboza, Olga.M., Bengoechea, Dora.I.; Precipitación Química Como Alternativa Para La Eliminación De La DQO Recalcitrante De Efluentes De Procesos Semiquímicos; V Congreso Iberoamericano De Investigación En Celulosa Y Papel, 2008.
41. Ali, Maroof, Abhra Sarkar, Mrituanjay D. Pandey, and Siddharth Pandey; Efficient Precipitation of Dyes from Dilute Aqueous Solutions of Ionic Liquids; Analytical Sciences, Agsoto 2006, Vol. 22.
42. Álvarez, Horacio J., Germán Escobar, Mauro Fernández; Método Electroquímico Para El Tratamiento De Efluentes De La Industria Textil; Centro de Investigación y Desarrollo Textil.
43. Hidritec – Tecnología y gestión de recursos hídricos; <http://www.hidritec.com/dep-fotocatalisis.htm>, Fotocatálisis; Consulta: enero 2010.
44. León, M.T., G.G. Pomposo, G.J. Suárez, S.S. Vega; Treatment of Acid Orange 24 Solutions with Dimensionally Stable Anodes; Portugaliae Electrochimica Acta 2009, 27(3), 227-236.
45. National Academy of Sciences - <http://www.drinking-water.org/html/es/Treatment/Adsorption-and-Ion-Exchange-Systems-technologies.html>, Carbón en polvo activado; Consulta: enero 2010.
46. Brown, George Granger; Unit Operations; Ed. Wiley, Michigan, 1950.
47. Textos Científicos.com - <http://www.textoscientificos.com/quimica/carbon-activo> - El carbón activo como adsorbente; Consulta: enero 2010.

48. Purificación y Tratamiento de agua | Métodos de purificación - <http://agua-purificacion.blogspot.com/2009/12/tratamiento-de-agua-por-carbon-activado.html> - Tratamiento de agua por carbón activado.
49. Schimmel, D., K. C. Fagnani, J. B. Oliveira dos Santos, M. A. S. D. Barros, E. Antonio da Silva; Adsorption Of Turquoise Blue Qg Reactive Dye On Commercial Activated Carbon In Batch Reactor: Kinetic And Equilibrium Studies; Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 27, No. 2, 2010, pp. 289-298.
50. Ferrero, F.; Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust; Journal of Hazardous Materials, Vol. 142, 2007, pp. 144-152.
51. Textos Científicos.com - <http://www.textoscientificos.com/quimica/carbon-activo/materiales-adsorbentes> - Los materiales adsorbentes; Consulta: enero 2010.
52. Perry, Robert H.; Manual del Ingeniero Químico; Ed. McGraw-Hill, España, 2003.
53. Yang Yin, Chun, Mohd Kheireddine Aroua, Wan Mohd Ashri Wan Daud; "Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions"; Separation and Purification Technology 52 (2007), 403-415.
54. Faria, P.C.C., J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira; Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries; Water Research, Vol. 38, 2004, pp. 2043-2052.
55. Wang, Liang-Gui, Guo-Bing Yan; Adsorptive removal of direct yellow 161 dye from aqueous solution using bamboo charcoals activated with different chemicals; Desalination, 2011.
56. Rubín Carrero, Eugenia Rodríguez Barro, Pilar Herrero Rodríguez, Roberto Cremades Ugarte, Javier Bárbara Criado, Ignacio Sastre de Vicente, Manuel Esteban; Removal of methylene blue from aqueous

solutions using as biosorbent sargassum muticum: an invasive macroalga in Europe; Journal of chemical technology and biotechnology, 2005, vol. 80, no 3, pp. 291-298.

57. K. Ko, Danny C., David H. K. Tsang, John F. Porter, and Gordon McKay; Applications of Multipore Model for the Mechanism Identification during the Adsorption of Dye on Activated Carbon and Bagasse Pith; Langmuir 2003, 19, 722-730.
58. Allen, Stephen J., Quan Gan, Ronan Matthews, and Pauline A. Johnson; Mass Transfer Processes in the Adsorption of Basic Dyes by Peanut Hulls; Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 1942-1949.
59. Béjar Ubaldo Ma. Aída, Reyes Andrés Alejandra; Síntesis y Caracterización de Carbones Activados Desarrollados a Partir de Residuos Maderables Con Control de las Condiciones de Activación; Nov-Dic 2005, Morelia, Michoacán, México.
60. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales; Aprovechamiento de los Recursos Forestales; Informe de la Situación del Medio Ambiente 2005.
61. Coppola Joffroy, Luis Alberto; Exposición de motivos; 9 de Julio de 2008, Gaceta No. 20.
62. Kailappan, R., L. Gothandapani, R. Viswanathan; Production of activated carbon from prosopis (*Prosopis juliflora*); Bioresource Technology, Vol. 75, 2000, pp. 241-243.
63. Herrera Builes, Jhon Fredy, Filmar Alexander Morales Yepes, Juan David Pérez Schile; Selección de un método para producir carbón activado utilizando cuatro especies forestales; Rev. Fac. Nat. Agr. Medellín, Vol 57, No. 2, Julio/Dic 2004.
64. Kula, Ibrahim, Mehmet Ugurlu, Hamdi Karaoglu, Ali Celik; Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation; Bioresource Technology, Vol. 99, 2008, pp. 492-501.

65. R. Torregrosa-Macia, J.M. Martin-Martinez, M.C. Mittelmeijer-Hazeleger; "Porous texture of activated carbons modified with carbohydrates" *Carbon* 35 (4) (1997) 447-453.
66. Attia A. A., Rashwan W. E. and Khedr S. A., Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment. *Dyes and Pigments*, 69, 128-136 (2006).
67. Hunger, Klaus; *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*; Ed. Wiley-VCH, Germany, 2003.
68. Needles, Howard L.; *Textile Fibers, Dyes, Finishes, and Processes*; Noyes Publications, Nueva Jersey, 1986.
69. Yun Y S, Park J. M., Volesky B.; Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass; *Environmental Science and Technology*, 35; 2001; pp 4353-4358.
70. Boehm H. P.; Some aspects of surface chemistry of carbon blacks and other carbons; *Carbon* 32, 1994; pp 759-770.
71. O. Cooney, David; *Adsorption design for wastewater treatment*; Lewis Publishers, 1999.
72. ASM Handbook Committee, *Metals Handbook - Materials Characterization*; Volumen 10; 9th Edition, 1986.
73. Y. S. Ho and G. McKay; A Comparison Of Chemisorption Kinetic Models Applied To Pollutant Removal On Various Sorbents; *Trans IChemE*, Vol 76, Part B, November 1998, pp. 332-340.
74. Demirbasa, Erhan, Mehmet Kobayab, Elif Senturkb, Tuncay Ozkana; Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes; *Water SA* Vol. 30 No. 4 October 2004, pp. 533-540.

75. Ponce Ochoa, Efraín; Diseño de un tren de potabilización para una planta generadora de agua embotellada; Cholula, Puebla, México a 13 de mayo de 2005.
76. T.V.N.Padmesh; ,K.Vijayaraghavan; G.Sekaran b,M.Velan; Application of *Azolla rongpong* on biosorption of acid red 88, acid green 3, acid orange 7 and acid blue 15 from synthetic solutions; Chemical Engineering Journal 122, 2006, pp. 55–63.
77. H. Polat, M. Molva, M. Polat; Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite; Int. J. Miner. Process. 2006; Vol 79; pp. 264-273.
78. Narciso Pérez, Jean González, Luisa A. Delgado; Estudio Termodinámico Del Proceso De Adsorción De Iones De Ni Y V Por Parte De Ligninas Precipitadas Del Licor Negro Kraft; Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2011; Vol 31 (2); pp .168-181.
79. G.Limousin, J.-P.Gaudet, L.Charlet, S.Szenknect, V.Barthe`s, M.Krimissa; Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement; Applied Geochemistry, Vol,22, 2007, pp. 249–275.
80. J.P. de Celis, M.S. Villaverde, A.L. Cukierman and N.E. Amadeo; Oxidative Dehydrogenation Of Ethylbenzene To Styrene On Activated Carbons Derived From A Native Wood As Catalyst; Latin American Applied Research 2009; Vol. 39; pp. 165-171.
81. J. M. Valente Nabais, J. A. Gomes, Suhas, P. J. M. Carrott, C. Laginhas, S. Roman; Phenol removal on to novel activated carbons made from lignocellulosic precursors: Influence of surface properties; Journal of Hazardous Materials 2009, Vol. 167; pp. 904–910.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Miguel Ángel Mora Garza

Candidato para el Grado de

Maestro en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Tesis: REMOCIÓN DE COLORANTES DE DISOLUCIONES ACUOSAS POR ADSORCIÓN MEDIANTE EL USO DE ADSORBENTES PRODUCIDOS A PARTIR DE LEÑA DE MEZQUITE

Campo de estudios: Procesos Sustentables.

Biografía:

Datos Personales: Nacido en San Nicolás de los Garza, Nuevo León, el 3 de noviembre de 1985, hijo de Miguel Ángel Mora Campos y Teresita de Jesús Alba Nereida Garza Montemayor.

Educación: Egresado de la Universidad Regiomontana, grado obtenido Ingeniero Químico Ambiental en 2006 con mención honorífica, primer lugar en la generación.

Experiencia Profesional: Planner de control de producción en Partes de Precisión Mitsuba de México desde el 2011 a la fecha. Maestro de Física y Matemáticas de la Universidad Regiomontana desde 2010 al 2011. Maestro de Física, Química y Matemáticas en el Instituto Universitario y Tecnológico de los Trabajadores desde 2010 al 2011. Consultor de energía en Energywise, S.A. de C.V. de 2007 al 2009. Jefe de calidad y producción en Productos Glowxi en el 2006. Auxiliar de calidad en Grupo Tristars, S.A. de C.V. en el 2005.