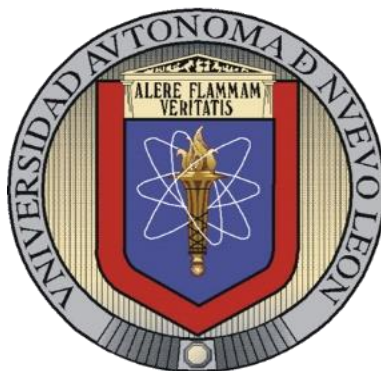


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES ÓPTIMAS DE OPERACIÓN PARA  
LA ADSORCIÓN SIMULTÁNEA DE NARANJA DE METILO, RODAMINA B  
Y AZUL DE METILENO CON CARBÓN ACTIVADO DE  
CASCARILLA DE CEBADA

Por

JAVIER ESPINOSA LARIOS

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

Julio, 2016

Determinación de las Condiciones Óptimas de Operación para la Adsorción Simultánea de Naranja de Metilo, Rodamina B y Azul de Metileno con Carbón Activado de Cascarilla de Cebada

Comité evaluador

---

Asesor de Tesis  
Dra. Margarita Loredo Cancino.

---

Co Asesor de tesis  
Dr. Eduardo Soto Regalado

---

Revisor  
Dr. Refugio Bernardo García Reyes

---

Revisor  
Dra. Nancy Elizabeth Dávila  
Guzmán

---

Revisor  
Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova

---

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez  
Sub-Directora de estudios de posgrado

## AGRADECIMIENTOS

*El obtener mi grado de maestría es algo que no podría haber sido posible sin la ayuda de mucha gente que estuvo a mi lado impulsándome y que me gustaría agradecerle por su apoyo.*

*Primero quiero darle las gracias a mi asesora de tesis, la Doctora Margarita Loredó Cancino, por su apoyo incondicional y grandes enseñanzas, que sin su ayuda y consejos esto no hubiera sido posible. Gracias por confiar en mí.*

*También quiero agradecer a mi co-asesor de tesis el Doctor Eduardo Soto Regalado y a los miembros del comité, Doctora Nancy Elizabeth Dávila Guzmán, Doctor Refugio Bernardo García Reyes y Doctor Felipe de Jesús Cerino Córdova por su apoyo y sus consejos tras estos dos años de trabajo, que me ayudaron a mejorar como estudiante y persona.*

*Agradecer a mis compañeros de maestría, Raquel, Hetza, Francisco, Axel y Eliud que siempre me motivaron a seguir adelante y me prestaron ayuda cuando la necesité. Gracias por su amistad.*

*Gracias a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León y a CONACyT por los fondos económicos y áreas de trabajo, indispensables para construir este logro.*

*Agradezco también a la Dirección General de Deportes de la Universidad Autónoma de Nuevo León, especialmente a mi entrenador Rafael Santos y a mi equipo, por permitirme ser un representativo tigre y que me ayudaron a tener un crecimiento en el ámbito deportivo y forjar mi carácter. Muchas gracias.*

*A mi familia, que siempre han sido el motor de todos mis logros y que nunca dejarán de estar en mi mente aunque no estemos cerca. Gracias por sus llamadas y aliento, los amo.*

*A mi hermano Rubén que siempre me ha motivado a seguir adelante sea cual sea el reto. Gracias por tus consejos y regaños. Te admiro y respeto.*

*A mi novia Cristina, que fue pieza indispensable en este proceso. Gracias por acompañarme y darme el aliento y las fuerzas cuando lo necesité, también es tu logro.*

*A todos los que estuvieron junto a mí, muchas gracias.*

*Este trabajo es dedicado para la mujer que más admiro y que me ha enseñado que nada es imposible si se trabaja por alcanzarlo. Gracias mamá eres mi orgullo.*

*¡Lo logramos!*

# RESUMEN

Javier Espinosa Larios

Fecha de graduación Agosto, 2016

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES ÓPTIMAS DE OPERACIÓN PARA LA ADSORCIÓN DE NARANJA DE METILO, RODAMINA B Y AZUL DE METILENO CON CARBÓN ACTIVADO DE CASCARILLA DE CEBADA

Número de páginas: 70

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

**Propósito y método de estudio:** En la presente investigación se utilizó la metodología de la función de deseabilidad para obtener las condiciones de operación óptimas que permitieron maximizar la remoción simultánea de los colorantes naranja de metilo (NM), rodamina B (RB) y azul de metileno (AM) en carbón activado de cascarilla de cebada (CACC). Se estudiaron los efectos del pH, concentración inicial de los colorantes y concentración de cloruro de sodio (como indicador de la fuerza iónica) mediante un diseño central compuesto con tres respuestas (la capacidad de adsorción del naranja de metilo, rodamina B y azul de metileno).

**Contribución y conclusiones:** Después de la optimización simultánea de la capacidad de adsorción de los colorantes NM, RB y AM en CACC se obtuvo el valor máximo de la función de deseabilidad (0.94) a pH 10, concentración de NaCl de 0.15 mol/L y concentración inicial de los colorantes de 0.1 mmol/L. A estas condiciones, los valores predichos para la capacidad de adsorción de NM, RB y AM fueron  $1.59 \times 10^{-4}$ ,  $1.52 \times 10^{-4}$  y  $2.25 \times 10^{-4}$  mol/g, respectivamente, mientras que los valores experimentales fueron de  $1.66 \times 10^{-4}$ ,  $1.53 \times 10^{-4}$  y  $2.22 \times 10^{-4}$  mol/g. Los valores del coeficiente de determinación ( $R^2$ ) obtenidos del análisis de varianza fueron de 0.9887, 0.9923 y 0.9937 para NM, RB y AM. Las capacidades de adsorción de NM y AM en la solución ternaria fueron mayores que en solución individual ( $1.57 \times 10^{-4}$  y  $1.81 \times 10^{-4}$  mol/g para NM y AM,

respectivamente) lo que sugiere la existencia de interacciones entre los colorantes estudiados.

FIRMA DEL ASESOR \_\_\_\_\_

Dra. Margarita Loredo Cancino

# TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
AGRADECIMIENTOS.....	iii
RESUMEN.....	v
TABLA DE CONTENIDO.....	vii
LISTA DE TABLAS.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	x
NOMENCLATURA.....	xi
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1 CONTAMINACIÓN POR COLORANTES .....	1
1.2 CLASIFICACIÓN DE COLORANTES.....	3
1.2.1 Colorantes catiónicos.....	3
1.2.2 Colorantes aniónicos.....	4
1.3 TÉCNICAS DE REMOCIÓN DE COLORANTES. ....	4
1.3.1. Coagulación-floculación.....	5
1.3.2. Oxidación fotocatalítica.....	5
1.3.3. Proceso de electro-oxidación indirecto (electrofenton).....	6
1.3.4 Adsorción .....	6
1.4 CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE MATERIAL LIGNOCELULÓSICO.....	7
<b>2. ANTECEDENTES.....</b>	<b>10</b>
<b>3. ANÁLISIS CRÍTICO, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS .....</b>	<b>14</b>
3.1 ANÁLISIS CRÍTICO .....	14
3.2 HIPÓTESIS .....	20
3.3 OBJETIVOS .....	20
3.3.1 Objetivo general.....	20
3.3.2 Objetivos específicos.....	20
<b>4. MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>22</b>
<b>4.2 ADSORBENTE .....</b>	<b>22</b>
4.3 REACTIVOS .....	23
4.4 PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO .....	23
4.5 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL.....	24
4.6 PRUEBAS DE ADSORCIÓN EN EL EQUILIBRIO .....	26
4.7 OPTIMIZACIÓN CON LA METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA .....	29

<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>32</b>
<b>5.1 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS .....</b>	<b>32</b>
5.1.1 <i>Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.....</i>	32
5.1.2 <i>Distribución de carga en la superficie.....</i>	34
5.1.3 <i>Área superficial y volumen de poro.....</i>	35
5.2 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS COLORANTES.....	36
5.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL DISEÑO CENTRAL COMPUESTO .....	39
5.5 OPTIMIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DE RESPUESTA.....	48
5.3 EFECTO DE LA FUERZA IÓNICA EN LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN .....	51
5.10 EFECTO DEL PH EN LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN .....	53
5.11 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE COLORANTE .....	54
5.7 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN .....	56
5.8 ESTUDIOS DE DESORCIÓN.....	59
<b>6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>62</b>
<b>7. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>65</b>
<b>8 REFERENCIAS .....</b>	<b>67</b>



## LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 1. Propiedades de los colorantes a estudiar.....	15
Tabla 2. Diseño factorial fraccionado $2^{5-1}$ con puntos centrales.....	25
Tabla 3. Matriz de diseño utilizada en la adsorción de colorantes con el CACC.....	27
Tabla 4. Coeficientes de determinación y pendientes de las curvas de los colorantes NM, RB y AM a 464, 556 y 664 nm .....	38
Tabla 5. Análisis de varianza para la capacidad de adsorción del naranja de metilo determinado a partir de un diseño central compuesto.....	39
Tabla 6. Análisis de varianza para la capacidad de adsorción de rodamina B determinado a partir de un diseño central compuesto.....	40
Tabla 7. Análisis de varianza para la capacidad de adsorción del azul de metileno determinado a partir de un diseño central compuesto.....	41
Tabla 8. Comparación de las capacidades de adsorción en solución ternaria con y sin presencia de NaCl.....	51
Tabla 9. Parámetros de las isotermas estimados de los datos experimentales de adsorción individual de NM, RB y MB a pH 4.....	56
Tabla 10. Capacidades de adsorción máximas de los colorantes estudiados en carbones activados.....	58

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Fig. 1 a) Diagrama de distribución de especies del naranja de metilo en función del pH. b) Especie predominante a pH 2. c) Especie predominante a $\text{pH} \geq 4$ .....	16
Fig. 2 a) Diagrama de distribución de especies de rodamina B en función del pH. b) Especie predominante a pH 4. c) Especie predominante a $\text{pH} \geq 6$ .....	17
Fig. 3 a) Diagrama de distribución de especies de azul de metileno en función del pH. b) Especie predominante a pH 2. c) Especie predominante a $\text{pH} \geq 4$ .....	18
Fig. 4 ATR-FTIR de la cascarilla de cebada de carbón activado y la disminución de sus bandas características.....	32
Fig. 5 ATR-FTIR del carbón activado de cascarilla de cebada después de las pruebas de adsorción.....	33
Fig. 6 Distribución de carga superficial de CACC y pH utilizados.....	34
Fig.7 Espectro de absorción de NM, RB y AM (Concentración de colorante: 0.03 mmol/L).....	36
Fig.8 Espectro de absorción UV-Vis de NM, RB y AM en mezcla ternaria.....	37
Fig. 9 Superficie de respuesta para la capacidad de adsorción de NM en función de las concentraciones iniciales de NM y RB. Concentración de AM 0.05 mmol/L, concentración de NaCl 0.15 mol/L y pH 7.....	44
Fig. 10 Superficie de respuesta para la capacidad de adsorción de NM en función de las concentraciones iniciales de RB y AM. Concentración de NM 0.1 mmol/L, concentración de NaCl 0.15 mol/L y pH 7.....	44
Fig. 11 Superficie de respuesta para la capacidad de adsorción de RB en función de las concentraciones iniciales de AM y RB. Concentración de NM 0.10 mmol/L, concentración de NaCl 0.15 mol/L y pH 7.....	46

Fig. 12 Superficie de respuesta para la capacidad de adsorción de AM en función del pH y la concentración inicial de AM. Concentración inicial de NM y RB 0.1 mmol/L y concentración de NaCl 0.15 mol/L.....	46
Fig 13. Superficie de respuesta para la capacidad de adsorción de AM en función del pH y la concentración inicial de RB. Concentración inicial de NM y AM 0.1 mmol/L y concentración de NaCl 0.15 mol/L.....	47
Fig. 14 Efecto de las concentraciones del NM y AM en la superficie de respuesta para la función de deseabilidad en la optimización simultanea de las capacidades de adsorción de los colorantes estudiados .....	49
Fig. 15 Efecto de las concentraciones del NM y RB en la superficie de respuesta para la función de deseabilidad en la optimización simultanea de las capacidades de adsorción de los colorantes estudiados.....	49
Figura 16. Efecto de la fuerza iónica en la capacidad de adsorción de NM, RB y AM en solución ternaria.....	52
Fig 17. Isotermas de adsorción de naranja de metilo, rodamina B y azul de metileno. Concentración de NaCl 0.15 mol/L, dosis de CACC 0.5 g/L.....	57
Fig 18. Adsorción y desorción de los colorantes NM, RB y AM en solución multicomponente. (pH 7, concentración de NaCl 0.15 mol/L y concentración inicial de colorantes 0.1 mmol/L).....	59

## NOMENCLATURA

Abs	Absorbancia
AM	Azul de metileno
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
CACC	Carbón activado de cascarilla de cebada
CC	Cascarilla de cebada
DQO	Demanda química de oxígeno
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier
$k$	Pendiente de la curva de calibración
NM	Naranja de metilo
pH <sub>PCC</sub>	pH en el punto de carga cero
q <sub>NM</sub>	Capacidad de adsorción de naranja de metilo (mmol/g)
q <sub>RB</sub>	Capacidad de adsorción de rodamina B (mmol/g)
q <sub>AM</sub>	Capacidad de adsorción de azul de metileno (mmol/g)
R <sup>2</sup>	Coefficiente de determinación
RB	Rodamina B
rpm	Revoluciones por minuto
UV	Ultravioleta
Vis	Visible
$\lambda$	Longitud de onda
$\epsilon$	Absortividad molar

# **CAPITULO I**

## **1. INTRODUCCIÓN**

### **1.1 Contaminación por colorantes**

Con el creciente aumento de la industrialización a nivel mundial, la emisión de efluentes contaminados de diferentes industrias plantea serias amenazas a varias formas de vida, debido a sus efectos adversos. Tras el desarrollo de la química orgánica y el descubrimiento de bases orgánicas artificiales a finales del siglo XIX, la industria de los colorantes sintéticos surgió y creció rápidamente. En la actualidad el 90% de los colorantes usados son sintéticos [1]. En las moléculas de colorante hay dos componentes importantes: grupos cromóforos que son responsables de producir el color y grupos auxocromos que mejoran la afinidad del colorante hacia las fibras [1].

Hoy en día el uso de colorantes en las industrias es una práctica muy común. Las empresas textiles, de alimentos, cosméticas, farmacéuticas, papeleras, etc., utilizan grandes cantidades de estos compuestos químicos

diariamente. En la actualidad existen más de 100,000 colorantes y una producción mayor a 700,000 toneladas al año a nivel mundial [2]. Se estima que del total de producción de colorantes se pierde en el proceso de coloreado entre un 10 y 20%, siendo la industria textil la que descarga más colorantes en efluentes en México [2,3].

Debido a que la presencia de colorantes en aguas residuales es un problema ambiental generalizado, diversos investigadores se han dado a la tarea de realizar estudios sobre su toxicidad y tratamiento. Yagub *et al.* [4] reportaron la alta toxicidad que tienen los colorantes compuestos por metales pesados o componentes fenólicos. Estos aditivos que intervienen en el paso de la luz, disminuyen la proliferación de microorganismos y plantas acuáticas, también son cancerígenos y mutagénicos llegando a dañar a especies de peces, animales e incluso humanos.

Otra de las características que presentan los agentes coloreados es su poca degradación en el medio acuático. Yadav *et al.* [5] indicaron que los efluentes de salida de las plantas textiles tienen una gran cantidad de constituyentes orgánicos e inorgánicos, tales como surfactantes y aceites. Debido a la presencia de dichos compuestos, el agua residual de la industria textil se caracteriza por su color, su alto valor de pH, alcalinidad y demanda química de oxígeno (DQO), así como su alto contenido de sólidos suspendidos.

## 1.2 Clasificación de colorantes

Existen varias formas en las que se puede clasificar los colorantes: en términos de su estructura química, color, aplicaciones, etc. Debido a que la carga superficial juega un papel importante en la remoción de contaminantes en aguas residuales, resulta útil clasificar a los colorantes por su carga en solución acuosa, como catiónicos (colorantes básicos) y aniónicos (colorantes azoicos, directos y reactivos) [4].

### 1.2.1 Colorantes catiónicos

Los colorantes catiónicos son ampliamente utilizados en el teñido de acrílico, lana, nylon y seda. En esta clasificación se incluyen diferentes estructuras químicas basadas en grupos aromáticos sustituidos [6]. Estos colorantes son también llamados colorantes básicos y cuentan con un ion positivo, que es debido generalmente a grupos amino. Además de tener una carga positiva en su molécula, son solubles en agua. Este grupo de colorantes generalmente son tóxicos y pueden causar efectos perjudiciales a la salud humana tales como dermatitis alérgica, irritación de la piel, algunas mutaciones y cáncer. Los colorantes básicos presentan un alto brillo y gran intensidad en sus colores [7].

### 1.2.2 Colorantes aniónicos

Estos colorantes tienen carga negativa, e incluyen muchos compuestos de las más variadas estructuras químicas pero que poseen como similitud la característica de hidrosolubilidad. Dentro de los colorantes aniónicos se incluyen los colorantes directos, llamados así por aplicarse directamente sobre el sustrato, sin necesidad de aditivos. También dentro de esta clasificación se encuentran los colorantes azoicos y los colorantes reactivos [8], los cuales incluyen un grupo reactivo que interactúa con las fibras formando enlaces covalentes. Esta clase de colorantes se usa para teñir fibras de seda, lana, poliamida, acrílico modificado y polipropileno. Los colorantes ácidos, como también se les conoce, tienen buena solubilidad en agua; sin embargo tienen un efecto perjudicial sobre los seres humanos, ya que por lo general son ácidos sulfónicos o contienen el grupo funcional sulfonilo en ellos [9].

### **1.3 Técnicas de remoción de colorantes.**

El tratamiento físico y biológico aplicado a las aguas residuales domésticas en las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales no es adecuado para la eliminación de compuestos coloreados. Para tratar eficientemente las aguas residuales contaminadas con colorantes se aplican diferentes métodos de



tratamiento de aguas como son la adsorción, coagulación-floculación, oxidación avanzada y filtración por membranas [1,3,4].

### 1.3.1. Coagulación-floculación

La coagulación-floculación es una operación esencial en el tratamiento de aguas contaminadas. Esta técnica se basa en la desestabilización química de partículas coloidales y la posterior formación de flóculos a partir de dichas partículas desestabilizadas. La coagulación-floculación es relativamente fácil de aplicar debido a que existe una gran variedad de coagulantes y floculantes para diferentes contaminantes. La principal desventaja es la generación de lodos tóxicos los cuales generan gran cantidad de residuos que deben ser dispuestos adecuadamente [10].

### 1.3.2. Oxidación fotocatalítica

La fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  ha sido investigada intensamente para su aplicación en la degradación de contaminantes tóxicos ambientales. El  $\text{TiO}_2$  es barato, no tóxico y resistente a la foto-corrosión. El principal inconveniente de este método es la posibilidad de lixiviación del catalizador en el efluente, además de inactivación durante su uso lo cual evita reutilización [10].

### 1.3.3. Proceso de electro-oxidación indirecto (electrofenton)

En esta técnica el agente oxidante (peróxido de hidrógeno) es generado eléctricamente a partir de oxígeno disuelto en solución acuosa, con la adición de  $\text{Fe}^{2+}$  como catalizador en modo continuo, y puede presentar mejor eficiencia y rentabilidad que los métodos de dosificación convencionales. El método electrofenton tiene la ventaja de permitir un mejor control de la producción de radicales hidroxilo [10].

### 1.3.4 Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial en el cual las moléculas de adsorbato son concentradas en la superficie del sólido (adsorbente). El proceso puede ser clasificado como fisisorción o quimisorción dependiendo de cómo las especies del adsorbato son adsorbidas en la superficie del adsorbente [10]. Debido a su gran área específica y la posibilidad de incorporar grupos funcionales en su superficie, el carbón activado tiene una fuerte afinidad con contaminantes orgánicos e inorgánicos en solución acuosa. Sin embargo el uso de carbón activado comercial para la adsorción es limitado por su costo. Algunas investigaciones se han enfocado en la producción de carbón activado a partir de materiales agroindustriales o de desecho, tales como residuos de café [11], cáscara de cacahuate [12], cáscara de coco [13,14], cascarilla de arroz [15,16], cáscara de plátano [17] y aserrín de pino [18], entre otros.

Además del alto costo, el principal inconveniente del uso de carbón activado como adsorbente es la contaminación secundaria generada por la eliminación de adsorbente gastado. Para superar este inconveniente, existen numerosas técnicas de regeneración de adsorbentes utilizadas para restablecer la capacidad máxima del adsorbente y preservar, en lo posible, la estructura y porosidad del material. La regeneración química de los adsorbentes es una alternativa viable ya que presenta una serie de ventajas, tales como que puede ser realizada *in situ*, no hay pérdida del adsorbente (como sucede en la regeneración térmica) y es posible recuperar los adsorbatos.

#### **1.4 Carbón activado a partir de material lignocelulósico**

Diversos autores han investigado como producir carbón activado a partir de distintos materiales, y se ha evaluado su capacidad de adsorción con diferentes compuestos, entre ellos los colorantes. El uso de residuos agroindustriales para la fabricación de carbón activado hace que esta opción sea sustentable y eficiente. Estos residuos, que en su mayoría son lignocelulósicos, son de amplia disponibilidad, y con un tratamiento de activación y carbonización pueden ser aprovechados como adsorbentes para efluentes contaminados [19].

La cebada es una materia prima indispensable para la industria cervecera. En México se producen alrededor de 487,488 toneladas por año y aproximadamente, el 70% de esta producción se utiliza por alguna industria

productora de cerveza para su proceso de fermentación [20]. La cascarilla de la cebada representa entre el 10 y 20% del peso del grano, la cual generalmente termina siendo residuo [20].

Tomando en cuenta que la cascarilla de cebada es un residuo no utilizado por la industria, y por su alto contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina (compuestos ricos en carbono), es de interés en este trabajo el aprovechar dicho material para la producción de carbón activado y su posterior uso en el tratamiento de aguas coloreadas analizándose la capacidad de adsorción que tiene el carbón fabricado.



# CAPITULO II

## 2. ANTECEDENTES

Cuando se lleva a cabo la remoción de colorantes por el proceso de adsorción, algunos factores como el tamaño de la molécula del adsorbato, el pH de la solución, la fuerza iónica y la concentración inicial de los colorantes, entre otros, son de suma importancia para obtener una alta capacidad de adsorción [5,22]. Además, en sistemas multicomponentes existe cierta competitividad y/o interacción entre los adsorbatos, por lo que la capacidad de adsorción determinada para un colorante puede variar en función de la presencia de otros compuestos en el efluente.

El pH tiene un efecto directo en las interacciones electrostáticas que existen entre el adsorbato y la superficie del adsorbente. Por lo general, la capacidad del carbón activado para adsorber colorantes catiónicos o básicos aumenta cuando se eleva el pH en la solución, y se tiene el efecto contrario cuando se adsorben colorantes aniónicos o ácidos, para los cuales la capacidad de adsorción aumenta cuando el pH disminuye [23, 24 y 25]. Sin embargo existen

excepciones como la reportada por Gupta *et al.* [26], quienes reportan que en la adsorción de los colorantes violeta de metilo, verde 1724 y amarillo alizarin en cenizas de residuos ( $\text{pH}_{\text{pcc}}$  12.3), la capacidad de adsorción aumenta conforme se eleva el pH hasta llegar a un valor de 5, y disminuye a medida que el pH aumenta. Tsang *et al.* [27] también reportaron una variación no lineal de la capacidad de adsorción de rojo reactivo 23 (aniónico) en carbón activado a partir de residuos de tarimas de madera ( $\text{pH}_{\text{pcc}}$  2.89) respecto al pH, ya que la capacidad de adsorción disminuye en valores de pH menores a 8, y aumenta conforme el pH alcanza valores superiores a 8. Por otra parte, el colorante rodamina B (anfótero), exhibe una menor adsorción a valores de pH superiores a 8, a pesar de que a estas condiciones la molécula presenta comportamiento catiónico. Los casos anteriores sugieren que las interacciones electrostáticas no son el único mecanismo de adsorción de colorantes en carbón activado. A su vez algunos autores han sugerido que la interacción  $\pi$ - $\pi$  entre el colorante y la superficie del adsorbente pudiera estar involucrada en el mecanismo de adsorción de colorantes en carbón activado [28, 29].

Otra variable que se debe tomar en cuenta para el estudio de adsorción de colorantes es la cantidad de sales que contienen las aguas residuales coloreadas. Bharati y Ramesh [26] reportan que la fuerza iónica tiene un efecto significativo en la adsorción de colorantes. Estos autores reportan que al aumentar la fuerza iónica se pueden generar efectos contrarios en la capacidad de adsorción, como la competencia entre la sal y el colorante por los sitios activos del adsorbente, lo cual disminuye la capacidad de adsorción de este; o una

interacción entre la sal y el colorante, con lo que se disminuye la repulsión de las moléculas por cargas electrostáticas y se genera una mayor capacidad de adsorción al permitir que más moléculas estén en contacto con la superficie del adsorbente. Se puede estudiar el efecto en la capacidad de adsorción al agregar cantidades diferentes de sales a la solución, o variando la sal utilizada [33]. Para el azul de metileno, Zhang *et al.* [33] mencionaron que la fuerza iónica provoca cambios significativos en la adsorción de dicho colorante. Los autores utilizaron tres sales: KCl, NaCl y LiCl donde los iones ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ) en los mismos valores de pH alteraron la superficie del adsorbente influyendo en la capacidad de adsorción del colorante.

En un sistema con varios componentes, la estructura química y la clase de colorante tienen gran importancia en el proceso de adsorción. Por ejemplo, Gupta *et al.* [26] notaron que el porcentaje de adsorción del violeta de metilo incrementó de un 73 a un 95% en la presencia de los colorantes amarillo alizarin y verde 1724; los autores proponen que esto se debe a la interacción entre ambos colorantes. A su vez, Tsang *et al.* [28] concluyen que la capacidad de adsorción de los colorantes azul de metileno (AM), azul ácido 25 (AA) rojo ácido 151 (RA) y rojo reactivo 23 (RR) decrece en el orden  $\text{AA} > \text{AM} > \text{RA} > \text{RR}$ , demostrando la importancia de la estructura química del colorante. La diferencia es atribuida al tamaño molecular y el número de grupos funcionales de cada colorante, donde las moléculas más pequeñas (en el orden  $\text{AM} < \text{AA} < \text{RA} < \text{RR}$ ) pueden penetrar con mayor profundidad en el interior del carbón activado con un menor impedimento estérico. Además, los colorantes AM y RA al tener solo un grupo



sulfonato en su estructura en comparación con los tres grupos sulfonato que contiene RR, pueden unirse de mejor forma a los grupos funcionales superficiales del carbón que las moléculas del colorante RR. Por otra parte, Durán-Jiménez *et al.* [19] estudiaron la capacidad de adsorción de los colorantes amarillo para alimentos 3 y 4 (FY 3, FY4), rojo para alimentos 14 (FR14) y azul ácido 74 (AB 74) en carbón activado, y obtuvieron un aumento en la capacidad de adsorción máxima del AB 74 en solución multicomponente, debido a la interacción de los colorantes.

## CAPITULO III

### 3. ANÁLISIS CRÍTICO, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

#### 3.1 Análisis crítico

A pesar del importante número de investigaciones que se han realizado en el campo de la adsorción de colorantes, son pocos los trabajos dedicados a la adsorción en sistemas multicomponente, los cuales son muy comunes en efluentes reales. Además, dentro de los escasos estudios realizados con sistemas multicomponente, por lo general se emplean colorantes con características químicas similares, ya sea de tipo básico o ácido, en donde se ha estudiado poco la combinación de colorantes de diferentes cargas y las posibles interacciones que pudieran existir entre ellos. Uno de los estudios que se han realizado para colorantes con cargas diferentes es el de Durán-Jiménez *et al.* [19], donde se utiliza carbón activado para la adsorción de los colorantes para alimento amarillo 4, amarillo 3 y rojo 17 (catiónicos) y azul ácido 74 (aniónico).

En el estudio de estos autores se observó un aumento en la capacidad de adsorción del azul ácido 74 obtenida en un sistema multicomponente, debido a las interacciones con los otros colorantes. Sin embargo, en dicho trabajo no se realizó la optimización de las condiciones de operación en el proceso de adsorción de colorantes de diferente carga en sistemas multicomponente, lo cual representa una oportunidad importante de investigación que debe ser explorada.

Por lo antes mencionado, para establecer las condiciones óptimas en la adsorción multicomponente de los colorantes naranja de metilo (aniónico), rodamina b (anfótero) y azul de metileno (catiónico), en el presente trabajo de investigación se realizó un diseño central compuesto para construir modelos estadísticos y explorar las superficies de respuesta. En la Tabla 1 se muestran algunas propiedades importantes de estos colorantes.

Tabla 1. Propiedades de los colorantes a estudiar. <sup>[6,7,8]</sup>

Nombre	Naranja de metilo	Rodamina B	Azul de metileno
Naturaleza	Ácido (aniónico)	Anfótero	Básico (catiónico)
Longitud de onda de máxima absorbancia (nm)	464	556	664
Peso molecular (g/mol)	327.33	443.5	319.8
Tamaño de la molécula (nm)	1.6	1.8	1.44

Se analizaron los pKa de los colorantes y se encontraron las diferentes especies en función del pH [34]. Para el naranja de metilo (Figura 1) se observaron 2 especies importantes: la primera, indicada con la línea roja, se presenta desde un pH de 0 y se extiende hasta un pH de 6, con un máximo a pH 3, y presenta una protonación en el grupo dimetilamino y una carga negativa en el grupo sulfonato de la molécula. La segunda especie se presenta desde pH 2 y es la

única especie presente a valores de pH 6 y mayores (línea azul). Esta especie tiene una carga negativa en el grupo sulfonato.

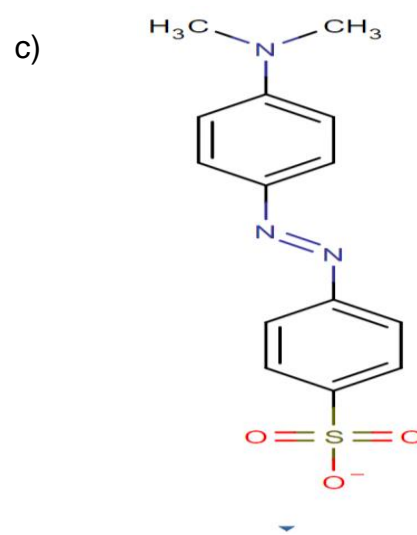
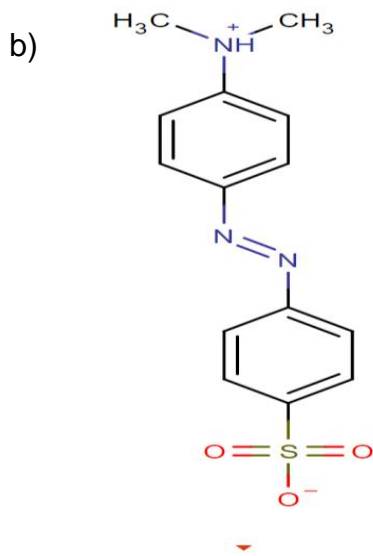
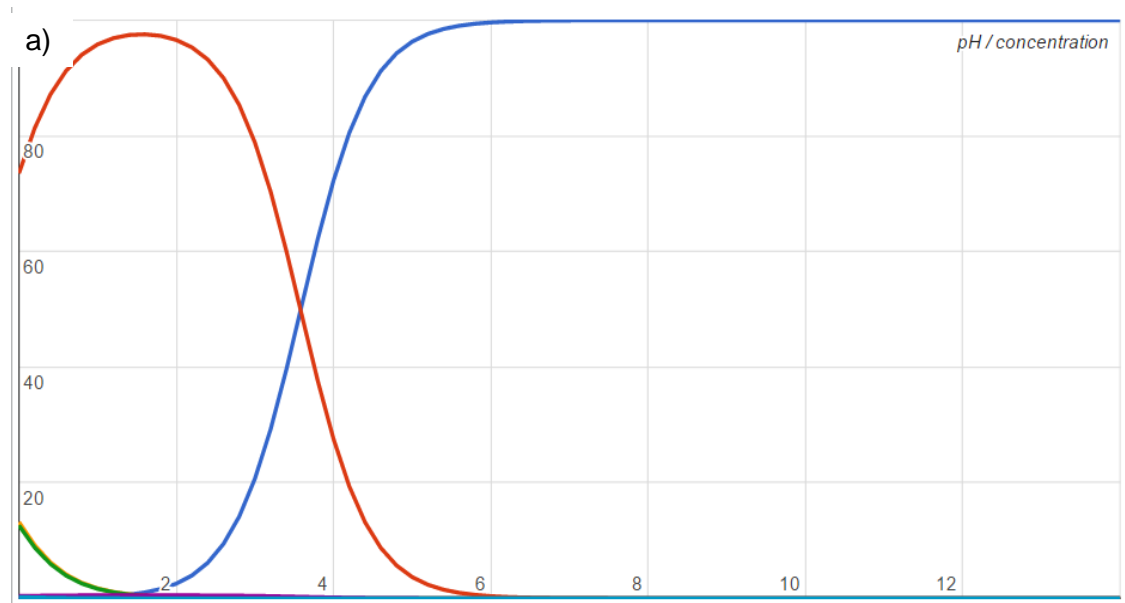


Fig. 1a) Diagrama de distribución de especies del naranja de metilo en función del pH. b) Especie predominante a pH 2. c) Especie predominante a  $\text{pH} \geq 4$ .

Para la rodamina B se encuentran 4 especies a lo largo de la escala de pH, sin embargo, para el presente trabajo son de interés dos de ellas, las cuales están representadas con el color amarillo y azul (Fig. 2). La especie marcada con la línea amarilla tiene su máxima concentración en un pH aproximado de 4, y presenta doble carga positiva en la molécula debido a la protonación de los dos grupos metilamino. La especie marcada con la línea azul predomina entre las especies en un pH desde 5 hasta 14, y presenta una carga positiva y una negativa en su molécula.

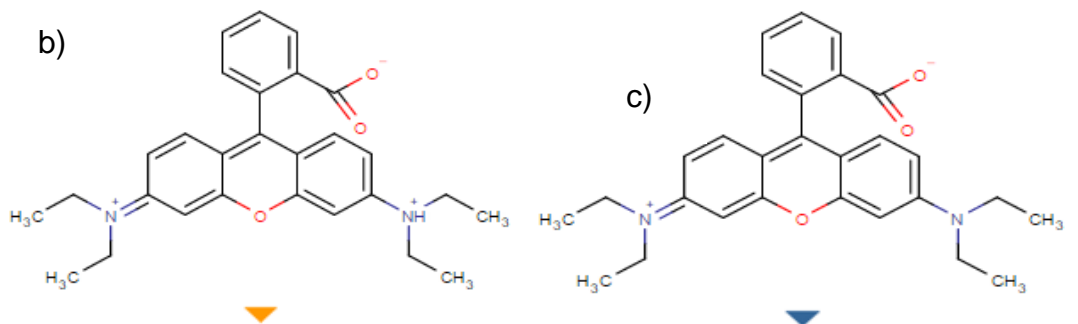
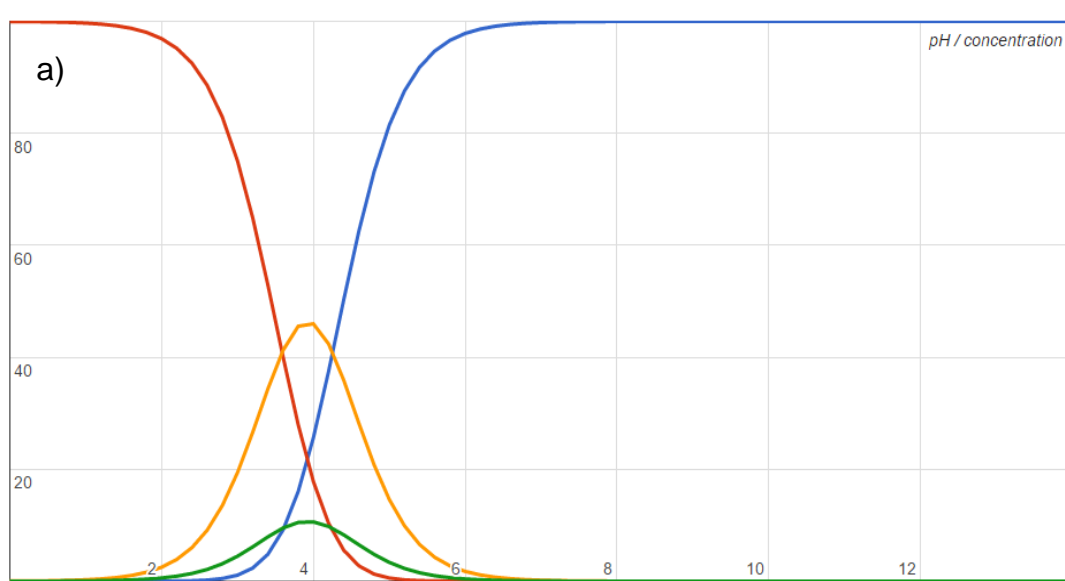


Fig. 2 a) Diagrama de distribución de especies de rodamina B en función del pH. b) Especie predominante a pH 4. c) Especie predominante a pH  $\geq 6$ .

Para el azul de metileno existen 5 especies a lo largo del intervalo de pH de 0 a 14, donde predominan 2: la primera marcada con la línea en color rojo presenta una protonación en la amina terciaria del segundo anillo alifático y del grupo sulfónico del mismo anillo. La segunda especie predomina en el rango de pH de 3 a 14 (línea azul) y presenta sólo una carga positiva, que es la del grupo sulfónico.

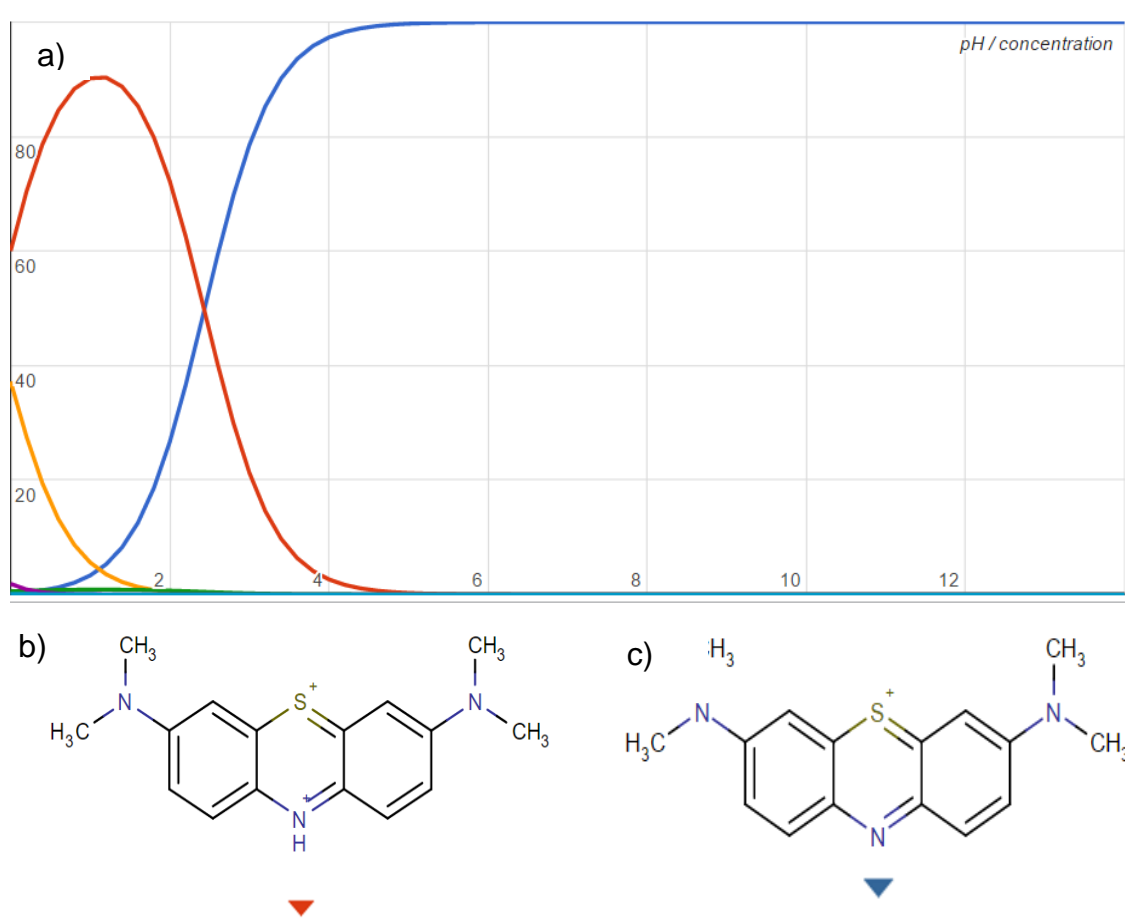


Fig. 3 a) Diagrama de distribución de especies de azul de metileno en función del pH. b) Especie predominante a pH 2. c) Especie predominante a  $\text{pH} \geq 4$ .

## **3.2 Hipótesis**

La capacidad de adsorción en carbón activado de cascarilla de cebada de los colorantes naranja de metilo, rodamina B y azul de metileno en un sistema multicomponente es mayor que la capacidad de adsorción individual de dichos colorantes.

## **3.3 Objetivos**

### **3.3.1 Objetivo general**

Encontrar las condiciones de operación (pH, fuerza iónica, y concentración inicial de colorantes) a las cuales se obtiene la mayor capacidad de adsorción, para sistemas individuales y multicomponente.

### **3.3.2 Objetivos específicos**

1. Producir carbón activado a partir de la cascarilla de cebada.
2. Caracterizar el carbón activado de cascarilla de cebada mediante las técnicas de titulación potenciométrica, fisisorción de nitrógeno y FTIR
3. Estudiar el efecto del pH de la solución, fuerza iónica, y concentración inicial de naranja de metilo, rodamina B y azul de metileno en la adsorción simultánea de estos colorantes en carbón activado de cascarilla de cebada.



4. Encontrar el conjunto de condiciones de operación que optimice la adsorción simultánea de los colorantes naranja de metilo, rodamina b y azul de metileno en carbón activado de cascarilla de cebada.

# **CAPITULO VI**

## **4. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **4.1 Precursor**

La cascarilla de cebada se obtuvo de una cervecería local y se realizó un lavado para eliminar el color y rastros de suciedad.

### **4.2 Adsorbente**

El adsorbente utilizado en este proceso se produjo de acuerdo a lo descrito en la sección 4.4. Antes de las pruebas de adsorción el CACC se molió y tamizó hasta poder atravesar por la malla #30 (0.595 mm) y el retenido en la malla #40 (0.400 mm) se almacenó para su posterior uso.

### **4.3 Reactivos**

Los reactivos utilizados fueron de grado analítico. Los colorantes (naranja de metilo, rodamina B y azul de metileno) y el cloruro de zinc se obtuvieron de Sigma-Aldrich. El ácido clorhídrico y el hidróxido de sodio se obtuvieron de especialidades químicas S.A. de C.V. El nitrógeno se obtuvo de AOC México S.A. de C.V.

### **4.4 Producción de carbón activado**

La producción de carbón activado se realizó de acuerdo a la metodología reportada por Loredo-Cancino *et al.* [20]. La cascarilla de cebada se impregnó con cloruro de zinc en una relación 1.1 g  $ZnCl_2$  / g de cascarilla de cebada. Se disolvió el cloruro de zinc en agua destilada, se agrega la cascarilla de cebada a la solución de  $ZnCl_2$  y se calienta hasta el punto de ebullición por 6 horas en agitación constante con un agitador magnético ( $200 \text{ min}^{-1}$ ). La mezcla se seca a  $75^\circ\text{C}$  por 12 horas en una estufa Shel Lab. La masa seca de la cascarilla impregnada se calienta a una velocidad de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  en un horno eléctrico en

atmósfera de nitrógeno para mantener una atmosfera inerte hasta alcanzar la temperatura de activación de 436°C, y se mantiene a esta temperatura durante 20 min. Después de la carbonización se lava el carbón activado con una solución de HCl al 0.1 N para eliminar el agente activante de los poros del material. Se separa el carbón activado por filtración y se lava varias veces con agua destilada, hasta que el agua deja de salir turbia. Para verificar la remoción completa del agente activante, se agregan 10 mL de NaOH 0.1 M al agua resultante de cada etapa de lavado. Después el carbón activado es secado a 100°C y almacenado en un desecador hasta antes de su utilización.

#### **4.5 Caracterización del material**

El área superficial y la distribución del tamaño de poros son parámetros útiles para caracterizar un adsorbente y determinar si un adsorbato puede difundirse hacia los grupos funcionales dentro de la partícula de carbón activado. La distribución del tamaño de poro y el área superficial específica se obtuvieron con el análisis de fisisorción de nitrógeno.

La identificación de los grupos funcionales en el carbón activado es útil para entender las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente. Los grupos funcionales en la superficie se identificaron cualitativamente usando un espectrómetro FTIR-ATR en un rango de 4000-650  $\text{cm}^{-1}$ .

Un adsorbente en solución acuosa adquiere una carga positiva o negativa en la superficie como resultado de las interacciones entre los grupos funcionales en el adsorbente y los iones  $H^+$  o  $OH^-$  presentes en la solución. Cuando las cargas negativas y positivas son iguales, la carga superficial en el adsorbente es neutra. El pH registrado en la condición de carga superficial neutra es llamado comúnmente punto de carga cero ( $pH_{PCC}$ ). Este valor se determinó mediante la metodología usada por Loredó-Cancino *et. al.* [20], donde 16 volúmenes diferentes de NaOH o HCl a 0.1 M se colocaron en matraces de aforación de 25 mL, los cuales fueron aforados con 0.1 M de NaCl. Posteriormente, se agregaron 50 mg del carbón activado a la solución y se agitó continuamente durante 5 días a temperatura ambiente a 200 rpm. El pH final se midió una vez transcurridos los 5 días. Se utilizaron soluciones sin carbón activado como blancos.

Las condiciones óptimas para la adsorción de colorantes en CACC fueron determinadas mediante un diseño factorial fraccionado  $2^{5-1}$  con puntos centrales seguido de un diseño central compuesto. Las capacidades de adsorción de naranja de metilo, rodamina B y azul de metileno ( $q_{NM}$ ,  $q_{RB}$  y  $q_{AM}$  respectivamente) fueron optimizadas simultáneamente estudiando cinco factores (fuerza iónica, pH de la solución, concentración inicial de naranja de metilo, rodamina B y azul de metileno) a diferentes niveles. En la Tabla 2 se especifican las variables independientes y los niveles estudiados en la presente investigación.

Tabla 2: Diseño factorial fraccionado  $2^{5-1}$  con puntos centrales.

Variable independiente	Código de factor	Nivel codificado		
		-1	0	1
		Nivel real		
Fuerza iónica (concentración de NaCl (mol/L))	A	0.05	0.1	0.15
pH	B	4	7	10
Concentración de naranja de metilo (mmol/L)	C	0	0.05	0.1
Concentración de rodamina B (mmol/L)	D	0	0.05	0.1
Concentración de azul de metileno (mmol/L)	E	0	0.05	0.1

#### 4.6 Pruebas de adsorción en el equilibrio

Los experimentos de adsorción en el equilibrio se realizaron agregando una dosis de 0.5 g/L de adsorbente a 20 mL de las soluciones de estudio, variando las concentraciones iniciales de los colorantes de acuerdo a lo establecido en la matriz de diseño (Tabla 3). Los viales fueron agitados continuamente en un agitador orbital con controlador de temperatura a 250 rpm hasta que se alcanzó el equilibrio. El pH de la solución se ajustó durante el experimento, añadiendo las cantidades necesarias de NaOH o HCl. Las

concentraciones iniciales y finales de los colorantes fueron medidas con un espectrofotómetro UV-VIS a 464, 556 y 664 nm para el naranja de metilo, rodamina B y azul de metileno respectivamente. La cantidad de colorante adsorbida en el carbón activado ( $q$ ) fue calculada de acuerdo a la Ec. (1):

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{w} \quad (1)$$

Donde  $q$  es la capacidad de adsorción,  $C_0$  es la concentración inicial del colorante,  $C$  es la concentración del colorante en el equilibrio,  $V$  es el volumen utilizado y  $w$  es la masa del carbón de cascarilla de cebada.

Tabla 3. Matriz de diseño utilizada en la adsorción de colorantes con el CACC.

A	B	C	D	E	$q_{NM} (\times 10^4 \text{ mol/g})$		$q_{RB} (\times 10^4 \text{ mol/g})$		$q_{AM} (\times 10^4 \text{ mol/g})$	
					Réplica		Réplica		Réplica	
					1	2	1	2	1	2
0.05	4.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	1.91	1.94
0.15	4.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.05	10.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.15	10.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	1.80	1.81
0.05	4.00	0.10	0.00	0.00	1.55	1.56	0.00	0.00	0.00	0.00
0.15	4.00	0.10	0.00	0.10	1.56	1.51	0.00	0.00	1.77	1.71
0.05	10.00	0.10	0.00	0.10	1.50	1.49	0.00	0.00	1.78	1.80
0.15	10.00	0.10	0.00	0.00	1.57	1.57	0.00	0.00	0.00	0.00
0.05	4.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	1.58	1.58	0.00	0.00
0.15	4.00	0.00	0.10	0.10	0.00	0.00	1.41	1.42	1.70	1.71
0.05	10.00	0.00	0.10	0.10	0.00	0.00	1.53	1.55	2.15	2.23
0.15	10.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	1.58	1.57	0.00	0.00
0.05	4.00	0.10	0.10	0.10	1.48	1.46	1.41	1.41	1.58	1.57
0.15	4.00	0.10	0.10	0.00	1.44	1.31	1.57	1.58	0.00	0.00
0.05	10.00	0.10	0.10	0.00	1.25	1.25	1.59	1.59	0.00	0.00
0.15	10.00	0.10	0.10	0.10	1.64	1.61	1.55	1.54	2.21	2.18
0.05	7.00	0.05	0.05	0.05	0.93	-	0.78	-	1.15	-
0.15	7.00	0.05	0.05	0.05	0.92	-	0.78	-	1.14	-
0.10	4.00	0.05	0.05	0.05	0.67	-	0.54	-	0.88	-
0.10	10.00	0.05	0.05	0.05	0.94	-	0.91	-	1.14	-
0.10	7.00	0.00	0.05	0.05	0.00	-	0.92	-	1.16	-



0.10	7.00	0.10	0.05	0.05	1.82	-	0.76	-	1.15	-
0.10	7.00	0.05	0.00	0.05	0.99	-	0.00	-	1.16	-
0.10	7.00	0.05	0.10	0.05	0.86	-	1.59	-	1.15	-
0.10	7.00	0.05	0.05	0.00	0.98	-	1.08	-	0.00	-
0.10	7.00	0.05	0.05	0.10	0.95	-	0.74	-	2.25	-
0.10	7.00	0.05	0.05	0.05	0.93	0.91	0.81	0.79	1.14	1.13

A = concentración de NaCl (mol/L), B = pH, C = concentración de NM (mmol/L), D = concentración de RB (mmol/L), E = concentración de AM (mmol/L),  $q_{NM}$  = capacidad de adsorción de NM,  $q_{RB}$  = capacidad de adsorción de RB,  $q_{AM}$  = capacidad de adsorción de AM.

Además de los experimentos en el equilibrio descritos en la Tabla 3, se realizaron experimentos en soluciones acuosas libres de NaCl a pH 10 y concentraciones iniciales de 0.1, 0.1 y 0.1 mmol/L de NM, RB y AM, respectivamente (sección 5.3). Para las isotermas de adsorción se trabajó a 25°C, dosis de carbón de 0.5 g/L, pH 4 y se varió la concentración inicial de los colorantes de 0.05 a 0.45 mmol/L

#### 4.7 Optimización con la metodología de superficie de respuesta

Las capacidades de adsorción de los colorantes NM, RB y AM fueron optimizadas usando el enfoque de la función con condición deseable incluido en el software *Design expert® versión 7.0*. Este método inicialmente convierte cada respuesta estimada  $y_i$  (la capacidad de adsorción de naranja de metilo, rodamina b y azul de metileno) en una función de deseabilidad  $d_i$  que varía en el intervalo de 0 a 1. Las variables de diseño se eligen para maximizar la deseabilidad total

D, que es un valor entre 0 y 1. Por lo tanto el objetivo es encontrar el conjunto de variables de entrada que maximice el valor de D.

#### **4.8. Regeneración del carbón activado usado**

Se realizaron pruebas de adsorción agregando 0.5 g CACC/L a una solución ternaria de pH 7 y concentración inicial 0.1 mmol/L de cada colorante. Se recuperó el CACC mediante centrifugación para la desorción de los colorantes con una **solución acuosa de NaCl** (0.15 mol/L). El CACC regenerado fue separado por centrifugación y utilizado en una segunda prueba de adsorción a las condiciones experimentales descritas al inicio de esta sección.

#### 4.9 Determinación de concentraciones en el sistema multicomponente

Cuando se desea determinar la concentración mediante espectrofotometría de absorción UV-Vis de dos o más sustancias coloreadas en una solución multicomponente, es necesario previamente estudiar los espectros de absorción de cada una de los compuestos en soluciones separadas y el espectro de una solución mezcla para comprobar la condición de aditividad y descartar posibles interacciones [33].

Para una solución que contiene  $n$  componentes que absorben la luz, cuyas absorbancias son aditivas, la absorbancia total de la solución a una determinada longitud de onda  $i$ , debe ser representada como la sumatoria de las absorbancias individuales:  $A_i = \sum_j k_{ij}C_j$  donde  $A$  es la absorbancia,  $C$  la concentración molar y  $k_{ij} = \epsilon^*b$ . El subíndice  $j$  hace referencia al componente, y el subíndice  $i$  a la longitud de onda usada. Para un sistema de tres componentes, las absorbancias, a tres diferentes longitudes de onda fueron obtenidas mediante las siguientes ecuaciones:

$$A_{464} = k_{464}C_{NM} + k_{464}C_{RB} + k_{464}C_{AM} \quad (2)$$

$$A_{556} = k_{556}C_{NM} + k_{556}C_{RB} + k_{556}C_{AM} \quad (3)$$

$$A_{664} = k_{664}C_{NM} + k_{664}C_{RB} + k_{664}C_{AM} \quad (4)$$

# CAPITULO V

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Propiedades físicas y químicas

#### 5.1.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

La espectroscopía del análisis infrarrojo fue usada para identificar cualitativamente los grupos funcionales que se encuentran en la superficie de cascarilla de cebada (CC) y carbón activado de cascarilla de cebada (CACC). La figura 4 muestra el espectro de CC y CACC, las principales diferencias en el espectro entre CC y CACC fueron la disminución de absorción en la banda de 3500 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la interacción O-H de estiramiento de los grupos hidroxilos y su banda de flexión entre 1075 a 1025  $\text{cm}^{-1}$ , la disminución de la banda carbón-hidrogeno de estiramiento entre 2945 a 2845  $\text{cm}^{-1}$  y de 1680 a 1620  $\text{cm}^{-1}$  por grupos alifáticos, principalmente alcanos y alquenos, en el material. El decremento de la banda de 3500 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  sugiere la eliminación de los grupos OH de los polisacáridos existentes en la cascarilla, debido al incremento de la temperatura en el proceso de pirólisis. Se observó también un

efecto en la química de la superficie de CACC debido principalmente a la eliminación de iones, como el hidrógeno, sugerido por el pico en  $1422\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente.

La Figura 5 muestra una comparación entre el CACC virgen y el CACC después de las pruebas de adsorción en el sistema multicomponente ternario. En el CACC cargado con colorantes se observó la aparición de picos en 2975-2860 debido a los enlaces C-H de estiramiento de las moléculas adsorbidas. Se notó en 2000-1660 la formación de picos los cuales pertenecen a los anillos aromáticos de las moléculas de los colorantes. También se observó el enlace C-N de flexión en 1295-1090 debido a las interacciones generadas por los grupos nitrogenados de los tres colorantes.

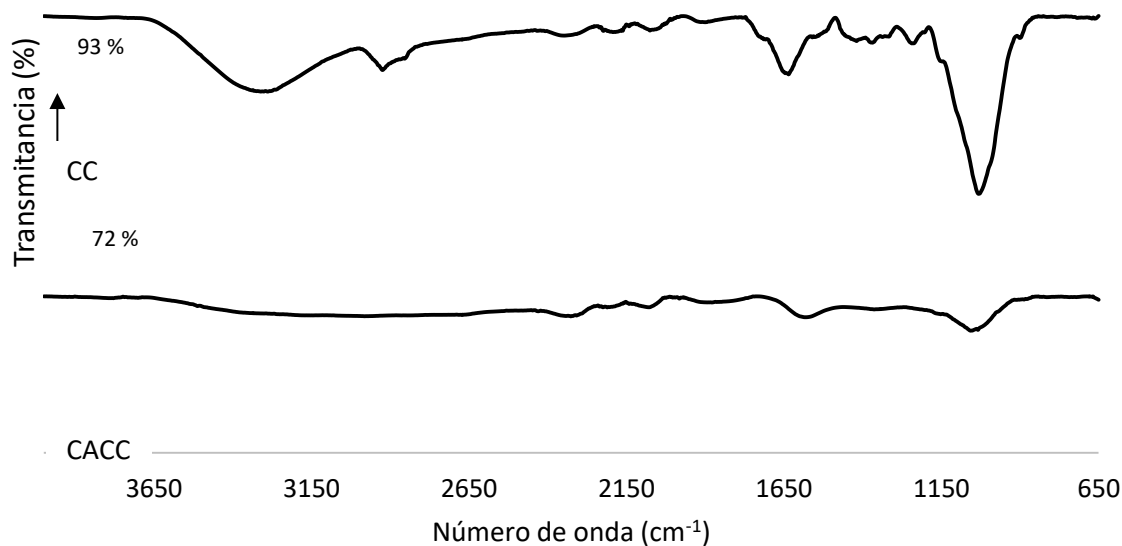


Fig 4. ATR- FTIR de la cascarilla de cebada (CC) y el carbón activado de cascarilla de cebada (CACC).

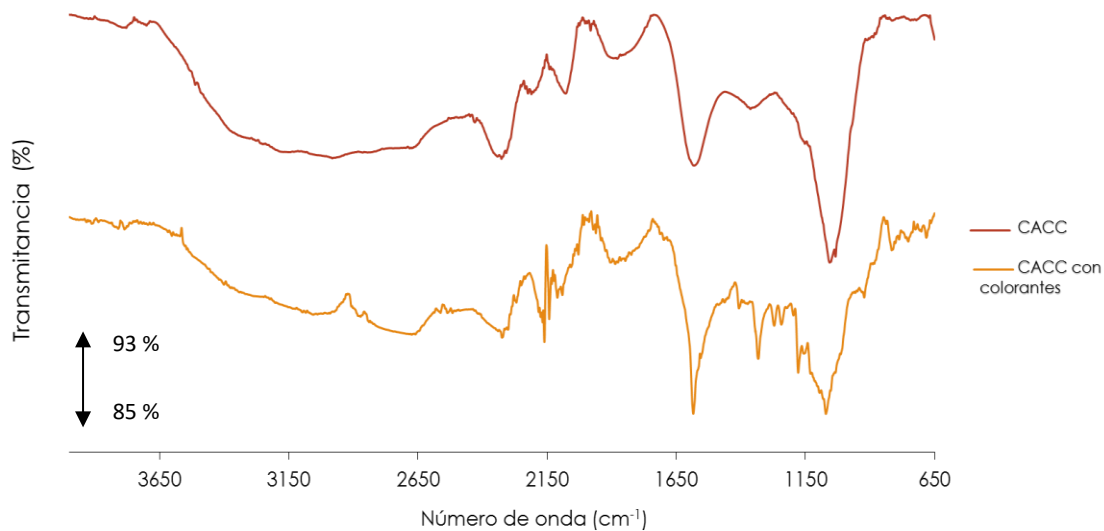


Fig 5. ATR- FTIR del carbón activado de cascarilla de cebada (CACC) antes y después de las pruebas de adsorción.

### 5.1.2 Distribución de carga en la superficie

Un adsorbente sólido en solución acuosa adquiere un balance de cargas positivas o negativas como resultado de las interacciones entre los iones en la solución y los grupos funcionales, tales como aminas, aldehídos, éteres, carbonilos, ácidos carboxílicos, fenoles y lactonas [35,36] que pueden existir en los adsorbentes. En la figura 6 se muestra la distribución de cargas en la superficie del CACC y el valor de pH en el punto de carga cero ( $pH_{PCC} = 1.9$ ), por

lo que este material es considerado como un adsorbente ácido. Algunos autores proponen que la formación de grupos ácidos en el carbón activado es debido a la combinación de los compuestos lignocelulósicos con el agente activante cloruro de zinc, generando una hidrólisis de la materia prima y produciendo ácidos carboxílicos [20]. Es posible que a pH mayores a 2 la interacción entre la superficie del CACC con los colorantes aniónicos se vea afectada negativamente debido a la repulsión entre sus cargas, generando dificultades para la adsorción electrostática del colorante ácido. Por otra parte a pH 10 se podría aumentar en la adsorción del AM, debido a la interacción electrostática de la carga positiva del colorante con las cargas superficiales ácidas del adsorbente.

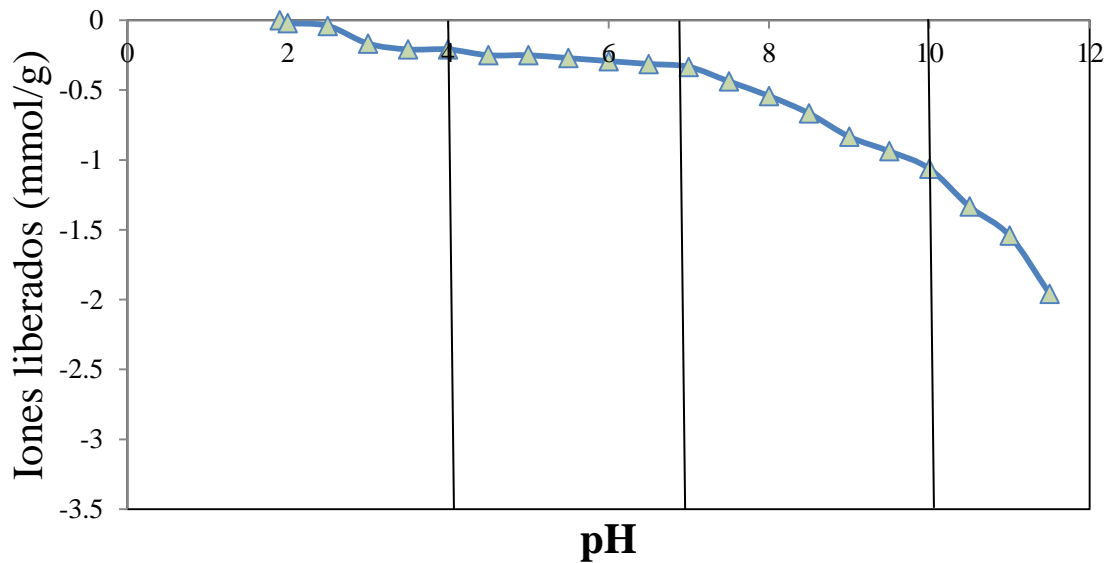


Fig 6. Distribución de carga superficial de carbón activado de cascarilla de cebada (CACC) y pH utilizados.

### 5.1.3 Área superficial y volumen de poro

El área superficial específica del carbón activado de cascarilla de cebada fue calculada utilizando el modelo BET. El CACC producido muestra un área superficial de 690 m<sup>2</sup>/g, similar a otros carbones activados de materiales de desecho reportados [2,19,20,31,33]. Se obtuvo también un tamaño promedio de poro por BJH de 1.80 nm y un volumen total de poro de 0.156 cm<sup>3</sup>/g. Estos valores pueden generar restricciones al paso de las moléculas de colorantes dentro de la partícula de CACC en el proceso de adsorción debido al tamaño de las moléculas de NM, RB y AM (Tabla 1).

## **5.2 Determinación de la concentración de los colorantes**

Se obtuvieron los espectros de absorción UV-Vis de los colorantes con el fin de determinar la longitud de onda donde cada compuesto presenta la máxima absorción y el solapamiento entre ellos (interferencias espectrales). La figura 7 muestra el espectro de absorción de los colorantes en soluciones individuales, donde se observa que a la longitud de onda de máxima absorción del azul de metileno (664 nm) no hay interferencias espectrales. Por otra parte, tanto en la longitud de onda de máxima absorción del naranja de metilo como de la rodamina B se detecta un solapamiento de espectros, lo que significa que para la determinación cuantitativa de dichos compuestos debe utilizarse la regla de aditividad.



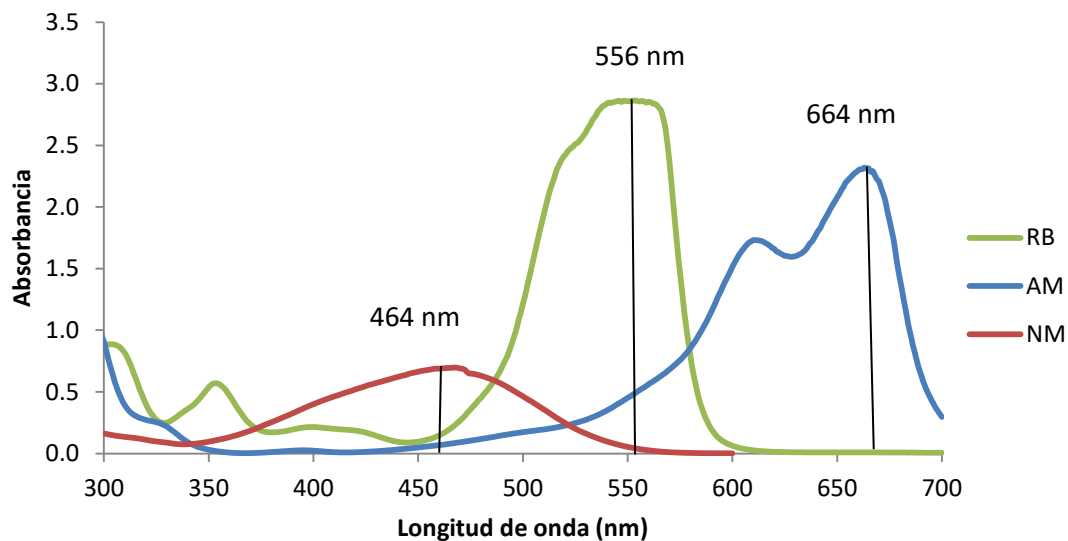


Fig. 7 Espectro de absorción UV-Vis de NM, RB y AM (concentración de colorante: 0.03 mmol/L)

La figura 8 muestra el espectro de absorción para la solución multicomponente que contiene los 3 colorantes estudiados. Se puede identificar claramente la longitud de onda de máxima absorción de AM, que como se mostró en la figura 7 no tiene ninguna interferencia originada por los otros dos colorantes en mezcla. El pico en 556 (correspondiente a la absorción de RB) se ve afectado por la presencia de NM y AM, generando un aumento en la absorbancia. De igual forma, en 464 nm debería encontrarse el pico correspondiente a la absorción de

NM, el cual se ve afectado principalmente por la interferencia de RB, provocando una disminución en la intensidad de la señal.

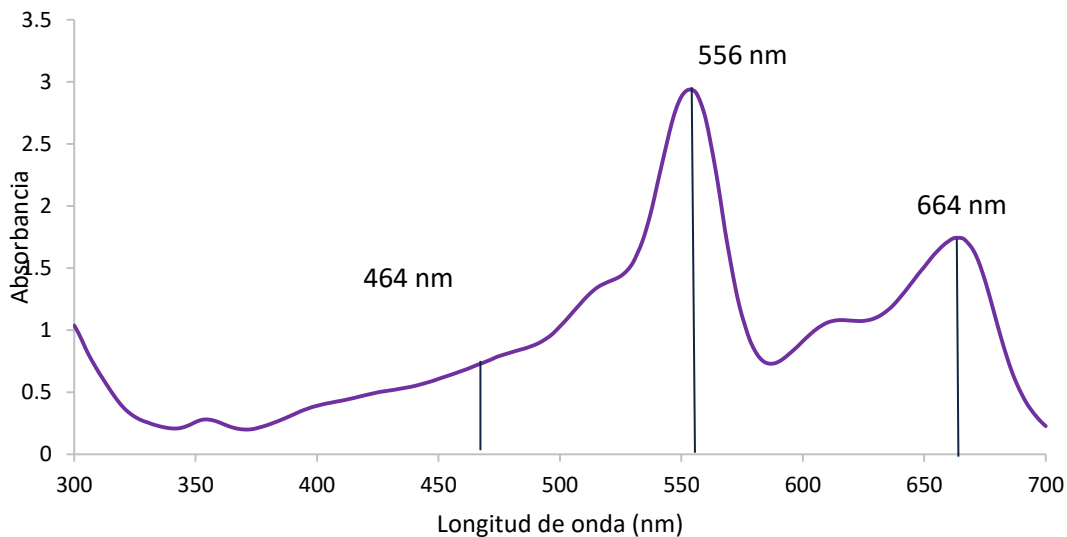


Fig. 8 Espectro de absorción de NM, RB y AM en mezcla ternaria.

Una vez que se obtuvieron las longitudes de onda de máxima absorción de cada colorante y las interferencias espectrales, se procedió a realizar las curvas de calibración para cada uno de los adsorbatos a cada una de las longitudes de onda de absorción máxima determinadas. Se obtuvieron 9 curvas de calibración y los valores de la pendiente de cada una de estas curvas fueron incluidos en las Ec. (2), (3) y (4). En la Tabla 4 se muestran los valores de  $R^2$  y la pendiente de la recta para los tres colorantes a las longitudes de onda de máxima absorción.

Tabla 4. Coeficiente de determinación y pendiente de la curva de los colorantes NM, RB y AM a 464, 556 y 664 nm, respectivamente.

Colorante	$R^2_{464}$	$R^2_{556}$	$R^2_{664}$	$k_{464}$	$k_{556}$	$K_{664}$
Naranja de metilo (NM)	0.9983	0.9898	-	24.067	1.2867	-
Rodamina B (RB)	0.9880	0.9882	-	0.2785	105.83	-
Azul de metileno (AM)	0.9926	0.9927	0.9945	1.4933	10.48	67.24

A partir de las ecuaciones (2), (3) y (4) y los valores de k presentados en la Tabla4, se obtuvieron las ecuaciones para el cálculo de la concentración de los colorantes en las soluciones multicomponentes.

$$C_{AM} = \frac{A_{AM}}{67.24} \quad (5)$$

$$C_{RB} = \frac{A_{RB} - 0.05346A_{NM} - 10.4001C_{AM}}{105.8151} \quad (6)$$

$$C_{NM} = \frac{A_{NM} - 0.2785C_{RB} - 1.4933C_{AM}}{24.067} \quad (7)$$

Puede observarse que la concentración del azul de metileno es función únicamente de su propia absorbancia, lo cual se debe a que no hay interferencia de los otros dos colorantes.

### 5.3 Análisis estadístico del diseño central compuesto

Los análisis de varianza para la capacidad de adsorción de NM, RB y AM se muestran en las Tablas 5, 6 y 7 respectivamente. De acuerdo a estos resultados se observa que el factor que tiene mayor contribución a la suma de cuadrados total es la concentración inicial de colorante. Por otra parte el pH afecta significativamente la capacidad de adsorción de la rodamina B y el azul de metileno, mientras que la fuerza iónica no tiene un efecto significativo en ninguna de las respuestas en el diseño experimental, dentro del rango estudiado. Algunos términos de interacciones dobles también resultaron significativos, lo que puede indicar una interacción entre los colorantes rodamina B y azul de metileno. Los valores de  $R^2$  obtenidos del análisis de varianza fueron de 0.9887, 0.9923 y 0.9937 para NM, RB y AM, respectivamente, expresando una confiabilidad alta en los datos registrados.

Tabla 5. Análisis de varianza para la capacidad de adsorción del naranja de metilo determinado a partir de un diseño central compuesto.

<b>Fuente de variación</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Cuadrado medio</b>	<b>F<sub>0</sub></b>	<b>p-value</b>
C	$1.92 \times 10^{-7}$	1	$1.92 \times 10^{-7}$	3397.20	< 0.0001
D	$3.09 \times 10^{-10}$	1	$3.09 \times 10^{-10}$	5.45	0.0251
AB	$3.90 \times 10^{-10}$	1	$3.90 \times 10^{-10}$	6.88	0.0126
CD	$2.48 \times 10^{-10}$	1	$2.48 \times 10^{-10}$	4.37	0.0435
DE	$3.90 \times 10^{-10}$	1	$3.90 \times 10^{-10}$	6.88	0.0126
Residual	$2.10 \times 10^{-9}$	37	$5.67 \times 10^{-11}$		

Total       $1.98 \times 10^{-7}$       43

A = concentración de NaCl (mol/L), B = pH, C = concentración de NM (mmol/L), D = concentración de RB (mmol/L), E = concentración de AM (mmol/L),  $q_{NM}$  = capacidad de adsorción de NM,  $q_{RB}$  = capacidad de adsorción de RB,  $q_{AM}$  = capacidad de adsorción de AM.

Tabla 6. Análisis de varianza para la capacidad de adsorción de rodamina B determinado a partir de un diseño central compuesto.

<b>Fuente de variación</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Cuadrado medio</b>	<b>F<sub>0</sub></b>	<b>p-value</b>
B	$2.41 \times 10^{-10}$	1	$2.41 \times 10^{-10}$	5.40	0.0256
D	$1.99 \times 10^{-7}$	1	$1.99 \times 10^{-7}$	4451.21	< 0.0001
E	$3.93 \times 10^{-10}$	1	$3.93 \times 10^{-10}$	8.78	0.0052
DE	$2.09 \times 10^{-10}$	1	$2.09 \times 10^{-10}$	4.67	0.0370
Residual	$1.70 \times 10^{-9}$	38	$4.47 \times 10^{-11}$		
Total	$2.02 \times 10^{-7}$	43			

A = concentración de NaCl (mol/L), B = pH, C = concentración de NM (mmol/L), D = concentración de RB (mmol/L), E = concentración de AM (mmol/L),  $q_{NM}$  = capacidad de adsorción de NM,  $q_{RB}$  = capacidad de adsorción de RB,  $q_{AM}$  = capacidad de adsorción de AM.

Tabla 7. Análisis de varianza para la capacidad de adsorción de azul de metileno determinado a partir de un diseño central compuesto.

<b>Fuente de variación</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Cuadrado medio</b>	<b>F<sub>0</sub></b>	<b>p-value</b>
B	1.61×10 <sup>-9</sup>	1	1.61×10 <sup>-9</sup>	28.55	< 0.0001
E	3.03×10 <sup>-7</sup>	1	3.03×10 <sup>-7</sup>	5376.12	< 0.0001
AC	1.73×10 <sup>-9</sup>	1	1.73×10 <sup>-9</sup>	30.62	< 0.0001
BD	1.73×10 <sup>-9</sup>	1	1.73×10 <sup>-9</sup>	30.62	< 0.0001
BE	1.34×10 <sup>-9</sup>	1	1.34×10 <sup>-9</sup>	23.50	< 0.0001
Residual	2.09×10 <sup>-9</sup>	37	5.64×10 <sup>-11</sup>	-	-
Total	3.15×10 <sup>-7</sup>	43			

A = concentración de NaCl (mol/L), B = pH, C = concentración de NM (mmol/L), D = concentración de RB (mmol/L), E = concentración de AM (mmol/L), q<sub>NM</sub> = capacidad de adsorción de NM, q<sub>RB</sub> = capacidad de adsorción de RB, q<sub>AM</sub> = capacidad de adsorción de AM.

Los modelos matemáticos de la capacidad de adsorción de NM (Ec. 8), RB (Ec.9) y AM (Ec. 10) se utilizaron para construir las gráficas de contorno y las superficies de respuesta, así como para determinar de las condiciones óptimas de operación. El mayor valor de la ordenada al origen (que representa la capacidad de adsorción promedio) se presenta en la Ec. (10), lo cual significa que en general se obtendrán valores de capacidad de adsorción de azul de metileno más altos que los obtenidos para rodamina B y naranja de metilo. Esto

puede deberse a que el azul de metileno es un colorante catiónico, por lo que habrá atracción entre las cargas positivas del colorante y las cargas superficiales del adsorbente, mayoritariamente negativas, favoreciendo el proceso de adsorción.

$$q_{NM} = 8.26 \times 10^{-5} + 7.52 \times 10^{-5}C - 3.02 \times 10^{-6}D + 3.49 \times 10^{-6}AB - 2.78 \times 10^{-6}CD + 3.49 \times 10^{-6}DE \quad \text{Ec. (8)}$$

$$q_{RB} = 7.85 \times 10^{-5} + 2.67 \times 10^{-6}B + 7.65 \times 10^{-5}D - 3.40 \times 10^{-6}E - 2.56 \times 10^{-6}DE \quad \text{Ec. (9)}$$

$$q_{AM} = 1.03 \times 10^{-4} + 6.88 \times 10^{-6}B + 9.44 \times 10^{-5}E + 7.34 \times 10^{-6}AC + 7.34 \times 10^{-6}BD + 6.48 \times 10^{-6}BE \quad \text{Ec. (10)}$$

De acuerdo a la Tabla 3, los valores más altos de capacidad de adsorción de naranja de metilo (entre  $1.25$  y  $1.82 \times 10^{-4}$  mol/g) se obtienen cuando la concentración inicial de NM está en el nivel alto (0.1 mmol/L). Así mismo, los valores más altos de capacidad de adsorción de rodamina b (entre  $1.41$  y  $1.59 \times 10^{-4}$  mol/g) y azul de metileno (entre  $1.57$  y  $2.25 \times 10^{-4}$  mol/g) se obtienen cuando se tiene una concentración inicial de 0.1 mmol/L de RB y AM, respectivamente.

La Figura 9 muestra que conforme aumenta la concentración inicial del naranja de metilo, su capacidad de adsorción aumenta, independientemente de la concentración de otros colorantes, fuerza iónica o el pH. Por otra parte, el

efecto significativo de la interacción entre las concentraciones iniciales de rodamina B y azul de metileno en la capacidad de adsorción del naranja de metilo provoca el torcimiento del plano mostrado en la Figura 10. En esta gráfica se puede observar que el mayor valor de la capacidad de adsorción de naranja de metilo se presenta cuando no hay otro colorante presente, debido a que no hay competencia con los colorantes rodamina b y azul de metileno, los cuales tienen mayor afinidad con el CACC por presentar mayor número de cargas positivas a cualquier pH. También puede observarse que el valor de la capacidad de adsorción de naranja de metilo es mayor cuando se trabaja en solución ternaria que cuando se trabaja en soluciones binarias (a concentraciones iniciales de 0.10 mmol/L). Esto puede sugerir que existe interacción electrostática entre la rodamina b (con cargas positivas y negativas) y el azul de metileno (con carga positiva), neutralizando sus cargas y disminuyendo la adsorción por atracciones electrostáticas con la superficie del CACC. Por lo tanto, cuando se tienen mezclas ternarias, es posible que el mecanismo de adsorción predominante sea la interacción  $\pi$ - $\pi$ .



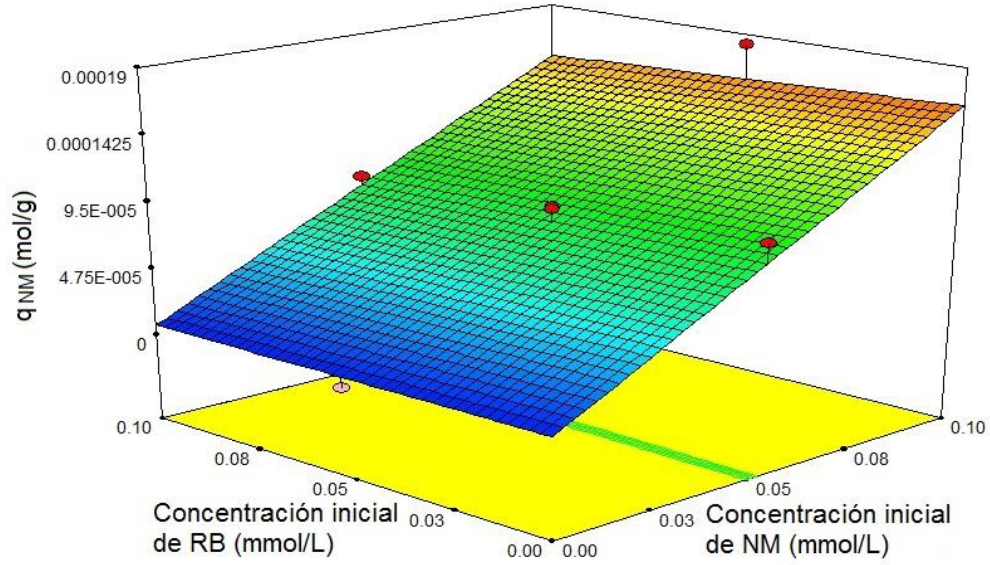


Fig. 9 Superficie de respuesta para la capacidad de adsorción de NM en función de las concentraciones iniciales de NM y RB. Concentración de AM 0.05 mmol/L, concentración de NaCl 0.15 mol/L y pH 7.

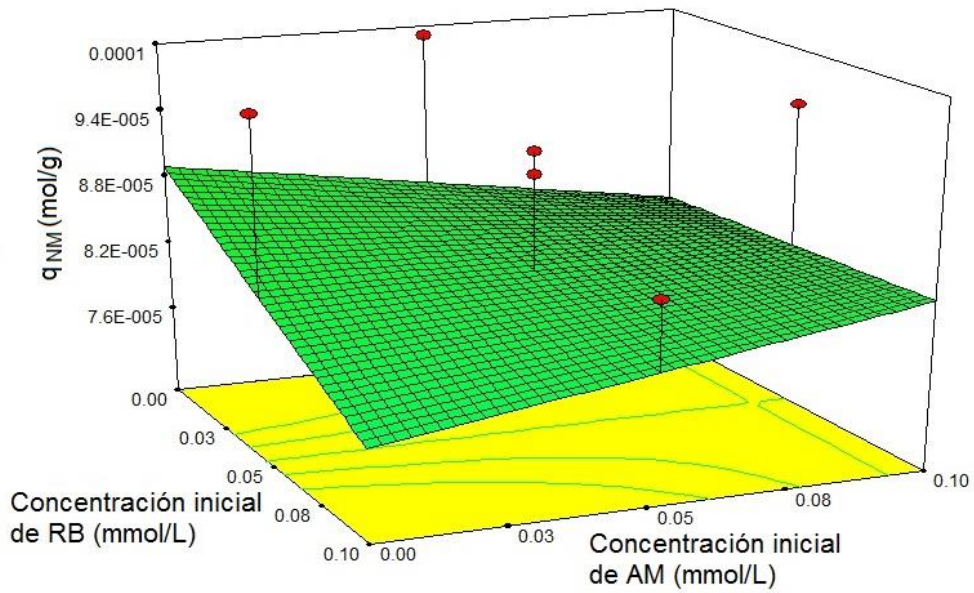


Fig. 10 Superficie de respuesta para la capacidad de adsorción de NM en función de las concentraciones iniciales de RB y AM. Concentración de NM 0.1 mmol/L, concentración de NaCl 0.15 mol/L y pH 7.

En las Figuras 11 y 12 se puede observar que la cantidad de moles de RB y AM adsorbidos sobre el CACC aumenta cuando se incrementa la concentración inicial del soluto. Por otra parte, se observa un torcimiento en el plano graficado en la Figura 13, consecuencia de la interacción entre el pH y la concentración inicial de RB. El valor más alto observado para la capacidad de adsorción de AM en CACC se presenta cuando la concentración inicial de RB esta en nivel alto (0.10 mmol/L) y el pH de 10, mientras que el valor más bajo se presenta a la misma concentración inicial de RB pero a pH de 4. De acuerdo a los diagramas de especiación mostrados en las Fig. 2 y 3, a un valor de pH 4 las especies mayoritariamente presentes de ambos colorantes presentan cargas positivas, lo cual sugiere que pudiera haber competencia por los sitios de adsorción negativos localizados en la superficie del CACC. Como la RB presenta dos grupos funcionales con carga positiva mientras que el AM solo tiene uno de esos grupos, la capacidad de adsorción de este último disminuye en presencia de RB. Por otra parte, a pH 10 la especie mayoritariamente presente de RB tiene una carga positiva y una negativa, dejando más sitios libres en la superficie del CACC donde pudiera adsorberse el AM.

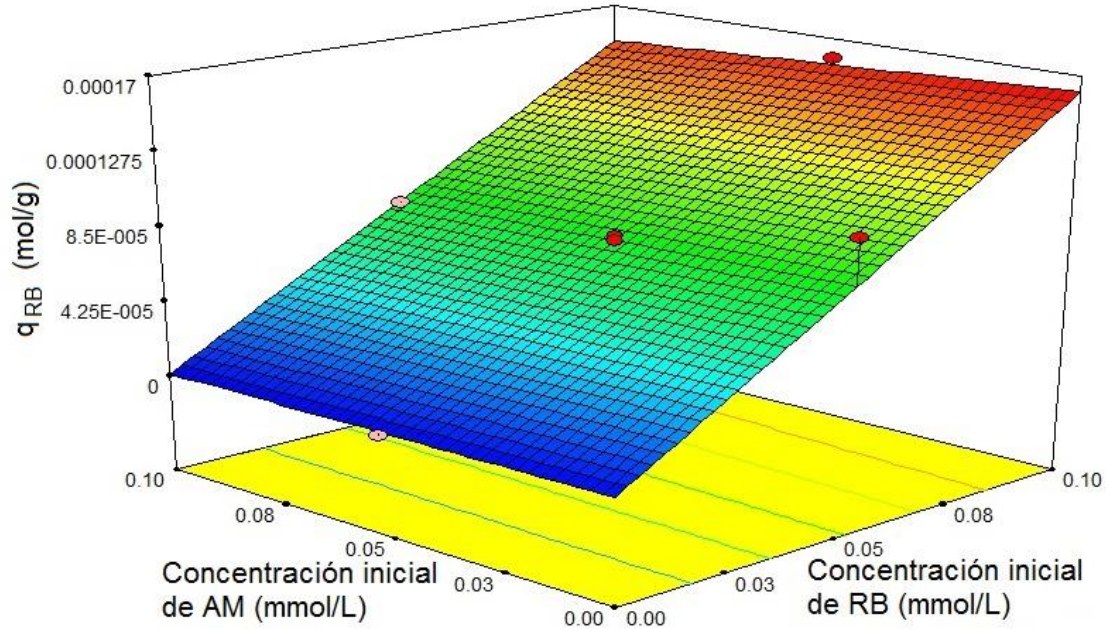


Fig. 11 Superficie de respuesta para la capacidad de adsorción de RB en función de las concentraciones iniciales de AM y RB. Concentración de NM 0.10 mmol/L, concentración de NaCl 0.15 mol/L y pH 7.

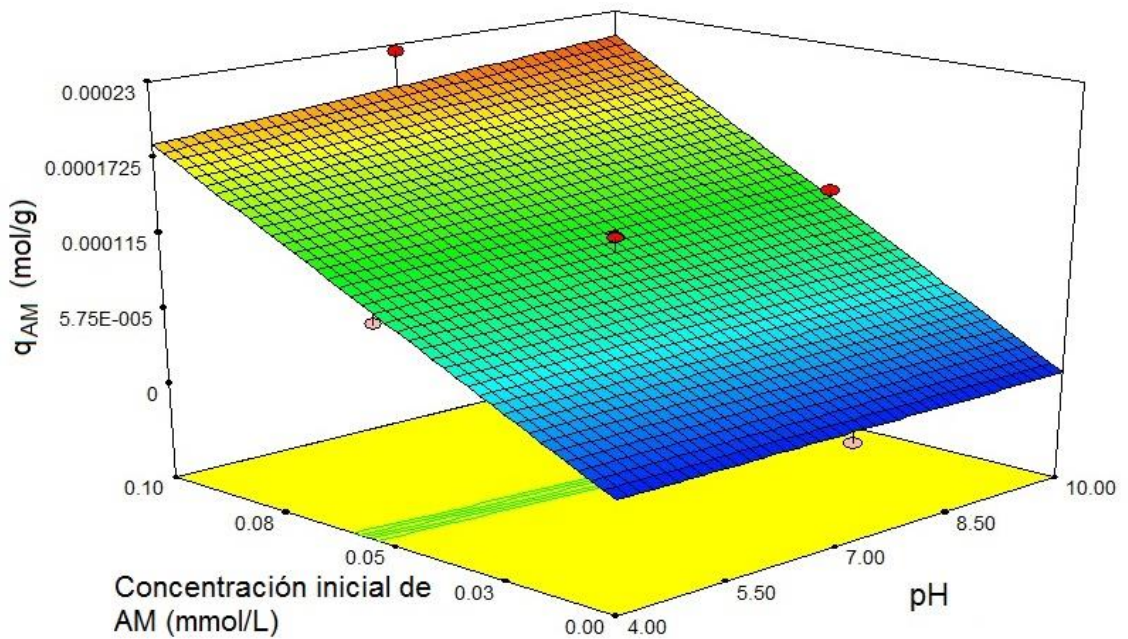


Fig. 12 Superficie de respuesta para la capacidad de adsorción de AM en función del pH y la concentración inicial de AM. Concentración inicial de NM y RB 0.1 mmol/L y concentración de NaCl 0.15 mol/L.

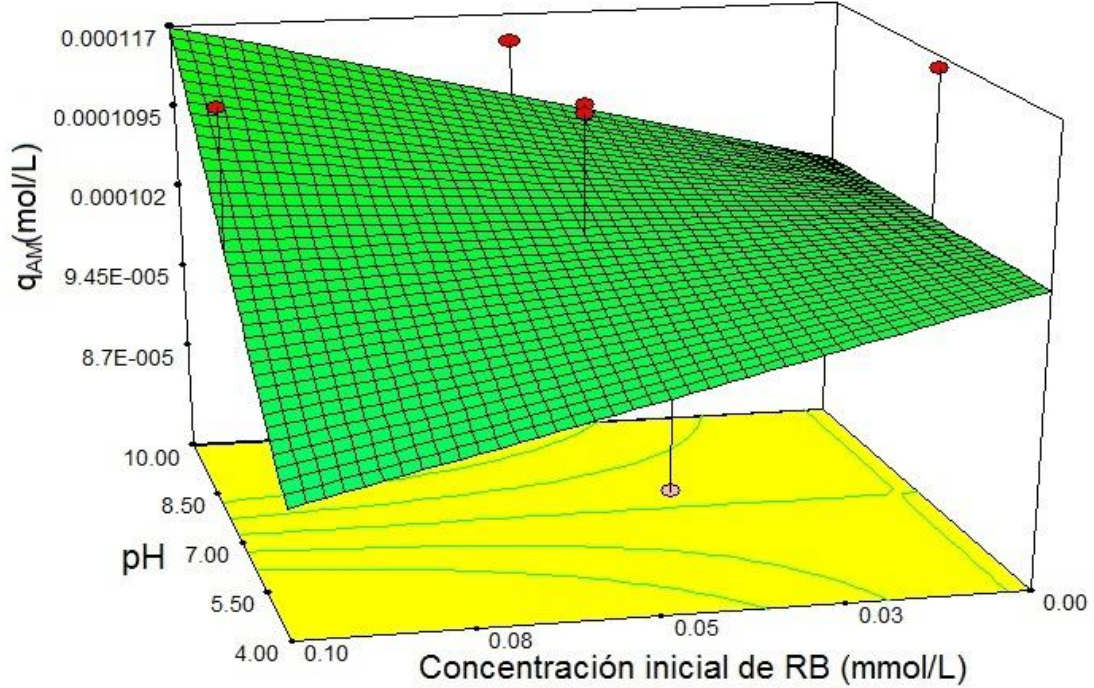


Fig 13. Superficie de respuesta para la capacidad de adsorción de AM en función del pH y la concentración inicial de RB. Concentración inicial de NM y AM 0.1 mmol/L y concentración de NaCl 0.15 mol/L.

### 5.5 Optimización de la superficie de respuesta

Las ecuaciones (8), (9) y (10) fueron utilizadas para maximizar simultáneamente las capacidades de adsorción de NM, RB y AM, utilizando la metodología de la función con condición de deseable incluida en el software *Design Expert® versión 7.0*. Las gráficas de superficie de respuesta para la función de deseabilidad pueden observarse en las Fig. 15 y 16. El valor máximo de la función de deseabilidad (0.940) se obtuvo a pH 10, concentración de NaCl de 0.15 mol/L y concentraciones iniciales de 0.1, 0.1 y 0.1 mmol/L de NM, RB y AM, respectivamente. A estas condiciones, las respuestas predichas para la

capacidad de adsorción de NM, RB y AM fueron  $1.59 \times 10^{-4}$ ,  $1.52 \times 10^{-4}$  y  $2.25 \times 10^{-4}$  mol/g, respectivamente. Se realizaron experimentos de adsorción en las condiciones experimentales antes mencionadas para verificar que los modelos obtenidos fueran capaces de predecir satisfactoriamente las respuestas, obteniéndose capacidades de adsorción de  $1.66 \times 10^{-4}$ ,  $1.53 \times 10^{-4}$  y  $2.22 \times 10^{-4}$  mol/g para NM, RB y AM respectivamente, valores que se encuentran dentro del intervalo de predicción.

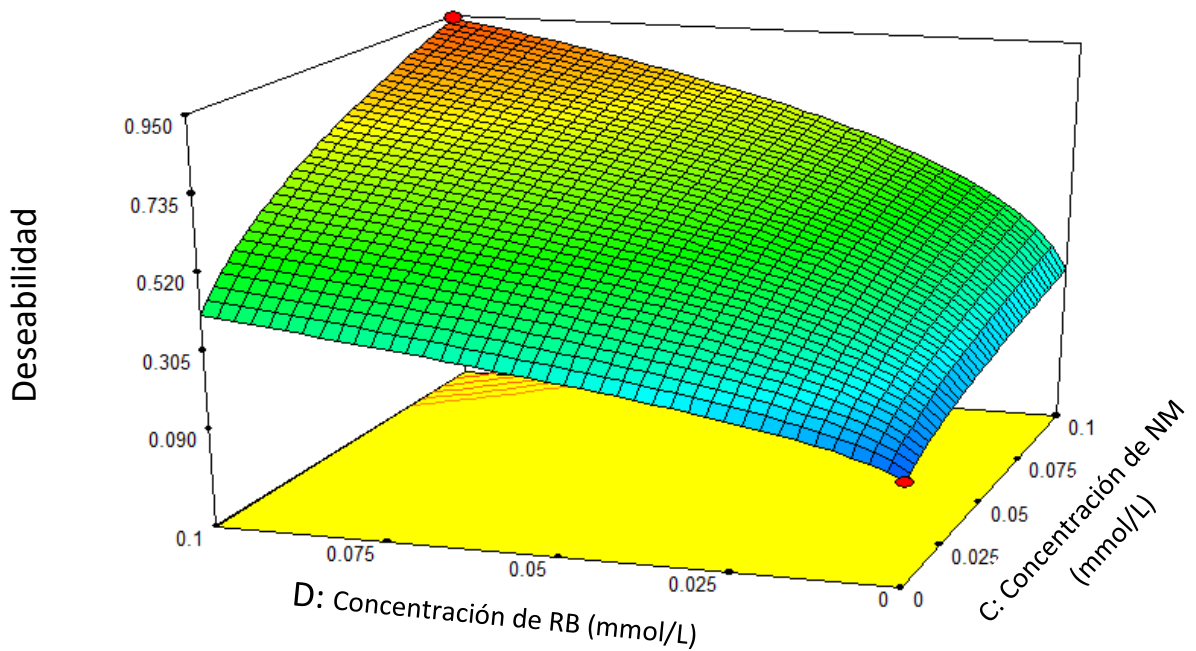


Fig. 14 Efecto de las concentraciones del NM y AM en la superficie de respuesta para la función de deseabilidad en la optimización simultanea de las capacidades de adsorción de los colorantes estudiados.

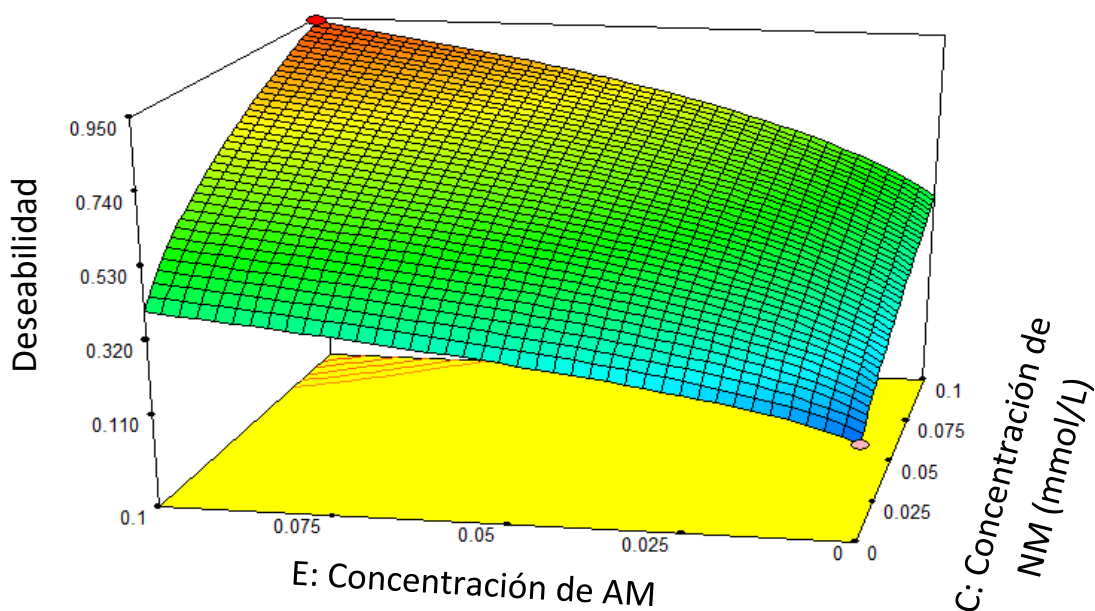


Fig. 15 Efecto de las concentraciones del NM y RB en la superficie de respuesta para la función de deseabilidad en la optimización simultanea de las capacidades de adsorción de los colorantes estudiados.

### 5.3 Efecto de la fuerza iónica en la capacidad de adsorción

Las aguas residuales contaminadas por colorantes comúnmente muestran una alta concentración de sales, por lo que resulta de interés estudiar el efecto de la fuerza iónica sobre la capacidad de adsorción de los adsorbentes utilizados en estos sistemas [26]. En teoría, cuando los grupos funcionales en la superficie del adsorbente y los del adsorbato son atraídos, un incremento en la fuerza iónica genera un decremento en la capacidad de adsorción. Al contrario, cuando en el sistema existe una repulsión entre el adsorbato y el adsorbente, al aumentar la fuerza iónica también se aumenta la capacidad de adsorción [31]. De acuerdo a los análisis de varianza presentados en las Tablas 5, 6 y 7, se concluye que para las condiciones experimentales estudiadas en el presente trabajo, la fuerza iónica (expresada como concentración de NaCl) no afecta significativamente la capacidad de adsorción de NM, RB y AM. Esto quiere decir que en el rango de concentración de NaCl estudiado (0.05 mol/L hasta 0.15 mol/L) no hubo un cambio estadísticamente significativo en la respuesta. Sin embargo, como diversos investigadores [31,32] han encontrado que la presencia de sales inorgánicas (como el cloruro de sodio) puede aumentar la adsorción de especies orgánicas en carbón activado, se decidió ampliar el rango de variación de la fuerza iónica realizando un experimento a las condiciones óptimas obtenidas mediante la función de deseabilidad (pH 10 y concentraciones iniciales de 0.1, 0.1 y 0.1 mmol/L de NM, RB y AM, respectivamente) pero sin cloruro de sodio

agregado. Los valores obtenidos de capacidad de adsorción bajo estas condiciones fueron comparados con la capacidad de adsorción óptima obtenida en el diseño experimental (Tabla 8). En la figura 17 se muestra el resultado de dicha comparación, donde se observa que para los tres colorantes existe un valor mayor de capacidad de adsorción en presencia de NaCl. Para el naranja de metilo se encontró un aumento cercano al doble en su capacidad de adsorción (de 0.93 hasta  $1.67 \times 10^{-4}$  mol/g), mientras que el aumento en la capacidad de adsorción de RB y AM no fue tan apreciable cuando existe presencia de la sal. Considerando que tanto el colorante NM como la superficie del CACC tienen grupos funcionales de naturaleza ácida, el aumento en la capacidad de adsorción de NM en CACC en presencia de NaCl pudiera indicar la disminución en la repulsión de las cargas entre ambos materiales, como se ha reportado anteriormente por otros autores. Por lo anterior, se recomienda para futuros trabajos ampliar la región de estudio de la variable fuerza iónica, de manera que se analicen varios puntos de diseño en los cuales el valor de la concentración de NaCl sea nulo.

Tabla 8. Comparación de las capacidades de adsorción en solución ternaria con y sin presencia de NaCl.

	Capacidad de adsorción NM ( $\times 10^4$ mol/g)	Capacidad de adsorción RB ( $\times 10^4$ mol/g)	Capacidad de adsorción AM ( $\times 10^4$ mol/g)
Con NaCl	1.67	1.56	2.21
Sin NaCl	0.93	1.48	2.05



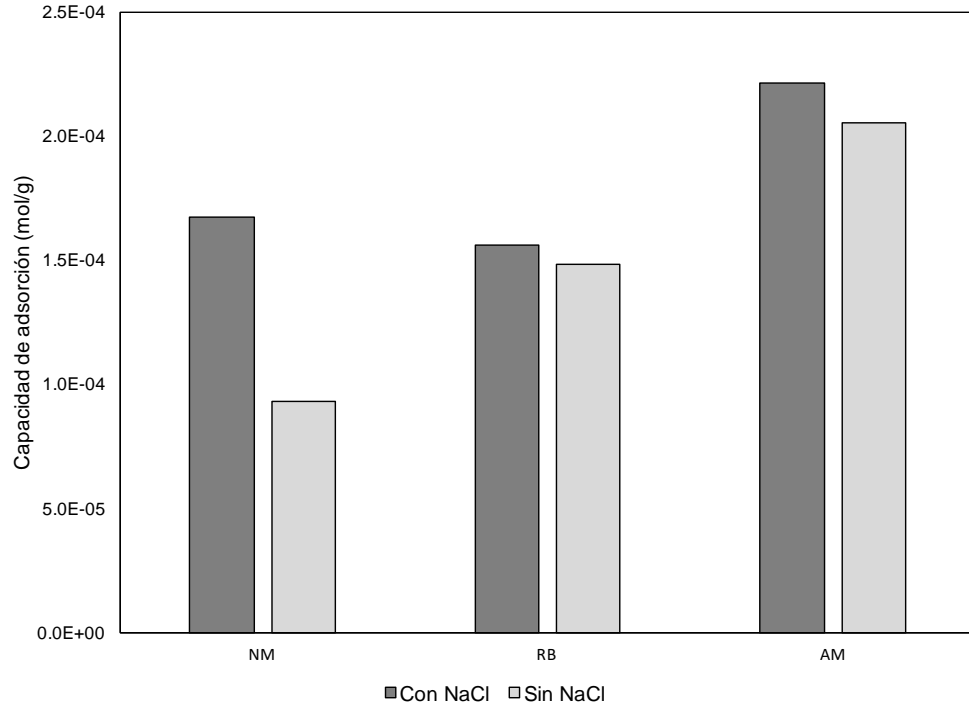


Figura 16. Efecto de la fuerza iónica en la capacidad de adsorción de NM, RB y AM en solución ternaria.

### 5.10 Efecto del pH en la capacidad de adsorción

De acuerdo a la distribución de cargas superficiales en el CACC mostrada en la Fig. 3, este adsorbente tiene su punto de carga cero a un pH de 1.9. Por lo tanto, en toda la región de estudio, su superficie tendrá una mayoría de cargas negativas, incrementando la cantidad de éstas cargas conforme aumenta el valor de pH en la solución. Así, se puede esperar que conforme aumenta el pH de la solución también aumente el valor de la capacidad de adsorción del azul de metileno, que presenta grupos funcionales con carga positiva. En las pruebas experimentales del diseño factorial mostrado en la Tabla 3, se encontró que existe un aumento en la capacidad de adsorción del azul de metileno de 0.88 a

$1.14 \times 10^{-4}$  mol/g cuando aumenta el pH de 4 a 10, manteniendo el resto de los parámetros constantes. Estos resultados sugieren una atracción electrostática entre los grupos funcionales del AM y la superficie cargada negativamente del CACC, tal como ha sido reportado por otros autores. En solución ternaria, el naranja de metilo, que tiene grupos funcionales con carga negativa, presenta un mayor valor de capacidad de adsorción a pH 10 ( $0.94 \times 10^{-4}$  mol/g) comparado con la capacidad de adsorción obtenida a pH 4 ( $0.67 \times 10^{-4}$  mol/g). Considerando que a pH 10 la superficie del CACC tiene mayor cantidad de grupos funcionales con carga negativa que a pH 4, lo cual generaría repulsión entre el NM y la superficie del CACC, el aumento en la capacidad de adsorción del NM a pH 10 sugiere la interacción entre la carga negativa del NM y las cargas positivas de la RB y/o el AM, fungiendo estos colorantes como puntos de anclaje para la adsorción del NM, además de la interacción entre los electrones  $\pi$  deslocalizados de la superficie del CACC y los electrones libres de la molécula de colorante (anillos aromáticos y enlaces azo — N=N —) [33].

### **5.11 Efecto de la concentración inicial de colorante**

Cuando se aplican procesos de adsorción para tratar efluentes reales, es muy común que exista una mezcla de varios compuestos, y la interacción entre dichos compuestos puede aumentar, disminuir o inhibir la capacidad de adsorción de un adsorbente dado. En este estudio se investigó la capacidad de adsorción del CACC en soluciones simples, binarias y ternarias, cambiando la

concentración inicial de los colorantes de acuerdo a un diseño experimental central compuesto.

En solución de un solo componente (concentración inicial de 0.1 mmol/L y pH 4), el CACC presentó un valor de capacidad de adsorción de  $1.93 \times 10^{-4}$  mol/g para MB seguido de 1.58 y  $1.56 \times 10^{-4}$  mol/g para RB y NM, respectivamente. A las mismas condiciones pero con un valor de pH 10, los valores de capacidad de adsorción fueron  $1.81 \times 10^{-4}$  mol/g para AM,  $1.58 \times 10^{-4}$  mol/g para RB y  $1.57 \times 10^{-4}$  mol/g para NM. Por lo tanto, en el intervalo experimental estudiado, existe una mayor afinidad del AM con la superficie del CACC, debido a su carga positiva así como a los átomos de oxígeno presentes, que pudieran representar una mayor cantidad de enlaces hidrógeno.

Es común que exista una reducción en la capacidad de adsorción de un adsorbato cuando se trabaja en mezclas multicomponente. En este estudio, cuando se trabajó en soluciones ternarias a pH 4 y concentración inicial de 0.1 mmol/L de cada colorante, se encontró una reducción del 11% en la capacidad de adsorción de RB, 18% en la capacidad de adsorción del AM y 6% en la capacidad de adsorción del NM. Sin embargo, la masa adsorbida total de los tres colorantes en el sistema ternario fue 160.8 mg/g (62.43, 50.38 y 47.99 mg/g para RB, AM y NM, respectivamente), mayor a las masas adsorbidas en los sistemas individuales (70.21, 61.6 y 50.99 mg/g para RB, AM y NM, respectivamente). Este aumento de la masa total adsorbida en sistemas multicomponente ha sido reportado previamente por otros autores, y se relaciona con la interacción entre las cargas de los adsorbatos, de manera que el o los colorantes adsorbidos en la

superficie del adsorbente sirven como puntos de anclaje para la adsorción de otras moléculas de adsorbatos [22,24].

Por otra parte, en los experimentos realizados a pH 10 y concentración inicial de 0.1 mmol/L, no solo no hubo reducción en la capacidad de adsorción en sistema ternario comparado con los sistemas individuales, sino que la capacidad de adsorción de NM y AM aumento 3 y 21% respectivamente (de 0.0157 a 0.163 mol/ g, y 0.0181 a 0.0220 mmol/g, respectivamente). Un comportamiento similar fue observado por Gupta y colaboradores [27] cuando adsorbieron violeta de metilo en presencia de amarillo alizarin y verde rápido en cenizas de carbón, y por Wang y colaboradores [24] al adsorber azul de metileno y rojo ácido en nanotubos de carbón. Como el AM presenta una carga positiva, una vez adsorbido en el CACC podría servir como sitio para la atracción electrostática del NM cargado negativamente, presentando un efecto sinérgico más que un efecto de competencia entre ellos.

## **5.7 Isotermas de adsorción**

Los estudios de isotermas de adsorción son útiles para calcular la máxima capacidad de adsorción teórica, la afinidad de un adsorbente para ciertos adsorbatos, y para diseñar sistemas de adsorción en lote. Varios modelos de isotermas de adsorción han sido propuestos, pero las isotermas de Langmuir y Freundlich son utilizadas con mucha frecuencia.

El modelo de isoterma de Langmuir describe cuantitativamente la formación de una monocapa de adsorbato en la superficie externa del adsorbente. Los valores de  $b$  y  $q_m$  (que representa la máxima capacidad de adsorción teórica) obtenidos a partir de datos experimentales se muestran en la Tabla 9. El modelo de isoterma de Freundlich es usado para describir la adsorción en superficies heterogéneas, tal como la del carbón activado. Los parámetros  $1/n$  y  $K$  fueron obtenidos a partir de los datos experimentales de la adsorción individual de NM, RB y MB (Tabla 9). Los datos experimentales de adsorción de NM y MB fueron predichos satisfactoriamente por el modelo de Freundlich, mientras que la adsorción de RB fue predicha adecuadamente por el modelo de Langmuir.

Tabla 9. Parámetros de las isotermas estimados de los datos experimentales de adsorción individual de NM, RB y MB a pH 4.

Modelo	Parámetro	Adsorbato		
		NM	RB	MB
Langmuir	$q_m (\times 10^4 \text{ mol/g})$	3.92	3.45	5.36
$q = \frac{bq_m C_e}{1 + bC_e}$	$b \text{ (L/mol)}$	47.640	25.756	419.102
	ARE (%)	20.16	7.71	27.65
Freundlich	$K$	0.0023	0.0063	0.0025
$q = KC_e^{1/n}$	$1/n$	0.2131	0.3596	0.1676
	ARE (%)	9.00	15.69	25.39

En la Fig. 18 se muestran las isothermas de adsorción de NM, RB y MB en CACC a pH 4, 25 C y concentraciones iniciales de 0.05 a 0.45 mmol/L. La máxima capacidad de adsorción experimental de NM, RB y MB en CACC fue de 3.50, 2.85 y  $5.73 \times 10^{-4}$  mol/L, respectivamente. El valor experimental de la máxima capacidad de adsorción es comparable a aquellos reportados para otros carbones activados (Tabla 10).

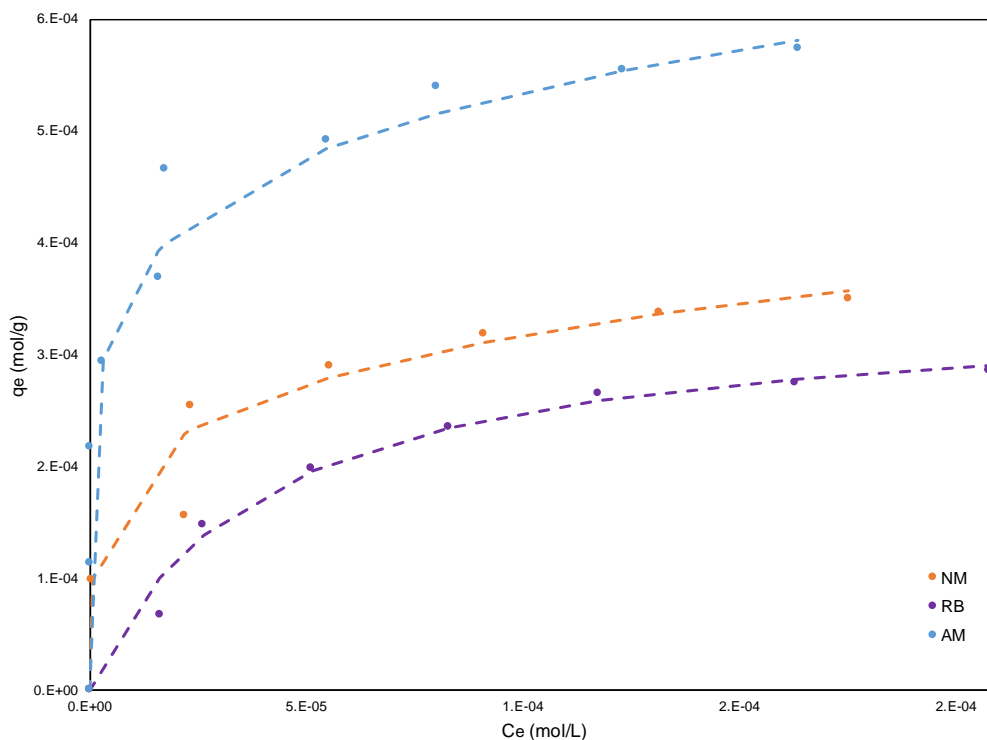


Fig 17. Isothermas de adsorción de naranja de metilo, rodamina B y azul de metileno. Concentración de NaCl 0.15 mol/L, dosis de CACC 0.5 g/L.

Tabla 10. Capacidades de adsorción máximas de los colorantes estudiados en carbones activados.

Referencia	Colorante	Adsorbente	Capacidad máxima de adsorción (mg/g)
37	MB	Carbón activado de cascarilla de avellana	476.2
28	MB	Carbón activado modificado con ácido nítrico	447.72
38	MB	Carbón activado de tallo de alcachofa	374.5
Esta investigación	MB	Carbón activado de cascarilla de cebada	183
24	MB	Nanotubos de carbón	57.6
40	RB	Carbón activado modificado con ácido pirúvico	294.53
43	RB	Carbón activado de residuos de la gasificación de madera	215.7
28	RB	Carbón activado modificado con ácido nítrico	211.99
Esta investigación	RB	Carbón activado de cascarilla de cebada	126
41	RB	Carbón activado de palma	33.315
39	NM	Carbón activado de cáscara de toronja	680.2
38	NM	Carbón activado de tallo de alcachofa	343.6
Esta investigación	NM	Carbón activado de cascarilla de cebada	114
42	NM	Carbón activado de hueso de durazno	19.10

## 5.8 Estudios de desorción

La Figura 19 muestra los resultados de las pruebas de desorción de los tres colorantes utilizados en este proyecto, donde inicialmente se realizaron pruebas de adsorción en CACC en solución ternaria a concentración inicial de los colorantes 0.1 mmol/L, concentración de NaCl de 0.15 mol/L y un pH de 7. Una vez que se alcanzó el equilibrio, se tomó el carbón cargado con los tres colorantes y se agregó a una solución de agua destilada con NaCl (0.15 mol/L), para posteriormente llevar a cabo una segunda adsorción en la solución ternaria.

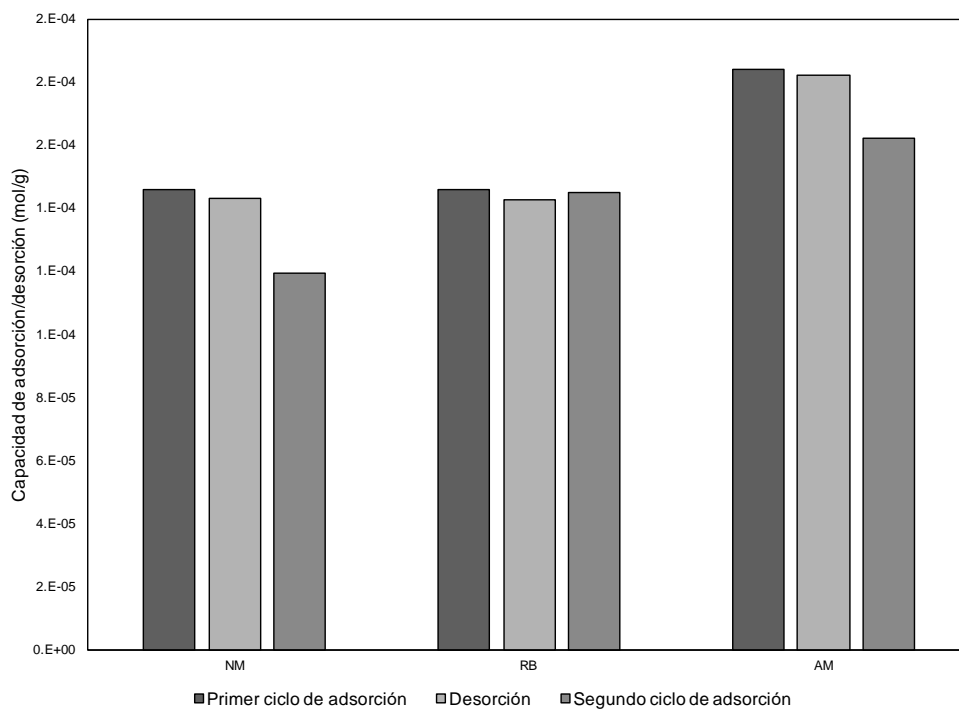


Fig 18. Adsorción y desorción de los colorantes NM, RB y AM en solución multicomponente. (pH 7, concentración de NaCl 0.15 mol/L y concentración inicial de colorantes 0.1 mmol/L).

La capacidad de adsorción de NM y AM disminuyó un 19 y 12%, respectivamente, del primer al segundo ciclo, mientras que la capacidad de adsorción de RB permaneció igual en ambos ciclos. Esto podría indicar que los



sitios de adsorción en la superficie del CACC estaban ocupados con moléculas de colorante no desorbidas, evitando obtener la misma capacidad de adsorción en el segundo ciclo. Se sugiere realizar más ciclos de adsorción/desorción con el mismo eluente, para evaluar la reutilización del adsorbente y compararlo con otros estudios reportados.

# CAPITULO VI

## 6. CONCLUSIONES

El presente estudio demuestra la utilidad de un diseño central compuesto para determinar las condiciones óptimas que maximizan la capacidad de adsorción de colorantes en sistemas multicomponente. De acuerdo a los resultados del análisis de varianza, la concentración inicial del colorante tiene el mayor efecto en la capacidad de adsorción, mientras que en el intervalo estudiado la concentración de NaCl de la solución no presenta un efecto significativo sobre las variables de respuesta.

Después de la optimización mediante la superficie de respuesta, se obtuvo el valor máximo de la función de deseabilidad (0.94) a pH 10, concentración de NaCl de 0.15 mol/L y concentraciones iniciales de 0.1, 0.1 y 0.1 mmol/L de NM, RB y AM, respectivamente. A estas condiciones, las respuestas predichas para la capacidad de adsorción de NM, RB y AM fueron  $1.59 \times 10^{-4}$ ,  $1.52 \times 10^{-4}$  y  $2.25 \times 10^{-4}$  mol/g, respectivamente. Estos valores predichos fueron validados

experimentalmente, obteniéndose valores de capacidad de adsorción de  $1.66 \times 10^{-4}$ ,  $1.53 \times 10^{-4}$  y  $2.22 \times 10^{-4}$  mol/g para NM, RB y AM respectivamente.

Las capacidades de adsorción de NM y AM en la solución ternaria a pH 10, concentración de NaCl de 0.15 mol/L y concentraciones iniciales de colorantes de 0.1 mmol/L fueron mayores que en solución individual ( $1.57 \times 10^{-4}$  y  $1.81 \times 10^{-4}$  mol/g para NM y AM). Esto sugiere la existencia de interacciones entre los colorantes que aumentan la capacidad de adsorción en CACC de las moléculas de naranja de metilo y azul de metileno, principalmente interacciones  $\pi-\pi$  entre los anillos aromáticos de los colorantes e interacciones electrostáticas entre los grupos funcionales de los adsorbatos. Además, la masa total adsorbida en el sistema ternario fue 160.8 mg/g (62.43, 50.38 y 47.99 mg/g para RB, AM y NM, respectivamente), mayor a las masas adsorbidas en los sistemas individuales (70.21, 61.6 y 50.99 mg/g para RB, AM y NM, respectivamente).

Los estudios de desorción demostraron que el CACC cargado con colorantes puede ser regenerado utilizando una solución de NaCl como eluente. La capacidad de adsorción de colorantes disminuyó apenas un 19, 0 y 12% para NM, RB y AM respectivamente.

En resumen, se demostró la utilidad de determinar las capacidades de adsorción de colorantes presentes en mezclas ternarias en soluciones acuosas, ya que por lo general en los efluentes reales se presentan matrices complejas que pudieran aumentar o disminuir las capacidades de adsorción reportadas para componentes individuales. Adicionalmente, parece factible utilizar CACC para el

tratamiento de aguas residuales provenientes de industrias textiles y otras con descargas de colorantes.

## 7. RECOMENDACIONES

En el presente trabajo se realizó un análisis estadístico para determinar los factores que afectaban significativamente la capacidad de adsorción de los colorantes NM, RB y AM en carbón activado a partir de cascarilla de cebada. Como resultado de dicho análisis, se concluyó que no había un cambio significativo en la capacidad de adsorción como resultado de la variación de la fuerza iónica (representada como concentración de NaCl) dentro del rango de estudio establecido. De acuerdo a los resultados presentados en la Fig. 17, pudiera haber una diferencia en la capacidad de adsorción cuando se trabaja presencia y ausencia de NaCl, por lo que se recomienda realizar experimentos en un rango mayor de concentración de sal (ampliando tanto el límite inferior como el superior) para estimar el efecto y el comportamiento del sistema. Sin embargo, cabe recordar que las aguas residuales textiles por lo general contienen sales que se agregan durante el proceso de teñido, resultando complicado encontrar una aplicación real para los estudios que se realicen en ausencia de NaCl.

También se recomienda determinar las concentraciones de colorantes en soluciones binarias y ternarias mediante otra técnica analítica, tal como HPLC/UV-Vis, de manera que se pudieran realizar experimentos a

concentraciones iniciales más altas sin comprometer la precisión de los valores obtenidos.

En la Tabla 10 se mostraron los valores de capacidad de adsorción de colorantes en carbones activados producidos a partir de residuos lignocelulósicos, y se puede ver que los carbones sometidos a tratamiento ácido presentan mayor capacidad de adsorción que el CACC, por lo que se sugiere realizar un tratamiento a este adsorbente para mejorar su capacidad de adsorción.

Este proyecto se realizó con una matriz sintética tratando de simular aguas residuales de la industria textil. Un área de oportunidad sería el trabajar con aguas reales para determinar la capacidad de adsorción del CACC cuando se presentan más componentes en la mezcla acuosa.

## 8 REFERENCIAS

1. I Bazin, A. Ibn Hadj Hassine, Y. Haj Hamouda, W. Mnif, A. Bartegi, M. Lopez-Ferber, M. De Waard and C. Gonzalez, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2012, 85, 131–136.
2. M.A.M. Salleh, D.K. Mahmoud, W.A.W. Abdul, A. Idris. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. 280 (2011) 1–13.
3. INEGI, *La industria textil y del vestido en México*, in *Estadísticas sectoriales*, INEGI, Editor. 2013, Inegi: Mexico.
4. Yagub, M.T., T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, *Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014. 209: 172-184.
5. Yadav, A., S. Mukherji, A. Garg, *Removal of Chemical Oxygen Demand and Color from Simulated Textile Wastewater Using a Combination of Chemical/Physicochemical Processes*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013. 52(30): 10063-10071.
6. E. Eren, B. Afsin, Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated sepiolite surfaces, *J. Dyes Pig.* 73 (2007) 162–167.
7. G. Mishra, M. Tripathy, A critical review of the treatment for decolorization of textile effluent, *Colourage* 40 (1993) 35–38.
8. Tabak, E. Eren, B. Afsin, B. Caglar, *Determination of adsorptive properties of a Turkish Sepiolite for removal of Reactive Blue 15 anionic dye from aqueous solutions*, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1087–1094.
9. A.A. Attia, W.E. Rashwan, S.A. Khedr, *Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment*, *J. Dyes Pig.* 69 (2006) 128–136.
10. A. Ahmad, S.H. Mohd-Setapar, C.S. Chuong, A. Khatoon, W.A. Wani, R. Kumar and M. Rafatullah. *Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater*. *RSC Adv.*, 2015, 5, 30801–30818.
11. Kyzas GZ, Lazaridis NK, Mitropoulos AC. *Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: equilibrium, reuse and thermodynamic approach*. *Chem Eng J* 2012;189-190:148–59

12. Gong R, et al. *Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution*. Dye Pigment 2005, 64(3):187–92..
13. Hameed B, Mahmoud D, Ahmad A. *Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: coconut (Cocos nucifera) bunch waste*. J Hazard Mater 2008, 158(1): 65–72
14. Sharma YC, Upadhyay SN. *Removal of a cationic dye from wastewaters by adsorption on activated carbon developed from coconut coir*. Energy Fuel 2009, 23(6): 2983–8.
15. Chakraborty S, Chowdhury S, Das Saha P. *Adsorption of crystal violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk*. Carbohydr Polym 2011, 86(4): 1533–41.
16. Vadivelan V, Kumar KV. *Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk*. J Colloid Interface Sci 2005, 286(1): 90–100.
17. Annadurai G, Juang RS, Lee DJ. *Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions*. J Hazard Mater 2002, 92(3): 263–74.
18. Ozacar M, Sengil IA. *Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust*. Bioresour Technol 2005, 96(7): 791–5.
19. Durán-Jiménez, G., V. Hernández-Montoya, M.A. Montes-Morán, A. Bonilla-Petriciolet, N.A. Rangel-Vázquez, *Adsorption of dyes with different molecular properties on activated carbons prepared from lignocellulosic wastes by Taguchi method*. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 199: 99-107.
20. Loredó, C., M. Soto, R., E. Cerino, C., F.J. García, R., R.B. García, L., A.M. Garza, G., M.T. *Determining optimal conditions to produce activated carbon from barley husks using single or dual optimization*. Journal of environmental management. 2013, 125: 117-125.
21. Hajati, S., M. Ghaedi, F. Karimi, B. Barazesh, R. Sahraei, A. Daneshfar, *Competitive adsorption of Direct Yellow 12 and Reactive Orange 12 on ZnS:Mn nanoparticles loaded on activated carbon as novel adsorbent*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(2): 564-571.
22. Al-Degs, Y., M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad, G.M. Walker, *Competitive adsorption of reactive dyes from solution: Equilibrium isotherm studies in single and multicomponent systems*. Chemical Engineering Journal, 2007, 128(2–3): 163-167.
23. Ghaedi, M., N. Mosallanejad, *Study of competitive adsorption of malachite green and sunset yellow dyes on cadmium hydroxide nanowires loaded on activated carbon*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.046>.
24. Wang, S., C.W. Ng, W. Wang, Q. Li, Z. Hao, *Synergistic and competitive adsorption of organic dyes on multiwalled carbon nanotubes*. Chemical Engineering Journal, 2012, 197: 34-40.
25. Tsang, D.W., J. Hu, M. Liu, W. Zhang, K.K. Lai, I.C. Lo, *Activated Carbon Produced from Waste Wood Pallets: Adsorption of Three Classes of Dyes*. Water, Air, and Soil Pollution, 2007, 184(1-4): 141-155.
26. Bharathi, K.S., S.T. Ramesh, *Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review*. Applied Water Science, 2013. 3(4): 773-790.



27. Gupta, V.K., I. Ali, V.K. Saini, T. Van Gerven, B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele, *Removal of Dyes from Wastewater Using Bottom Ash*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. 44(10): 3655-3664.
28. Wang, S., Z.H. Zhu, *Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption*. Dyes and Pigments, 2007, 75(2): 306-314.
29. M. Kumar, R. Tamilarasan, Modeling studies for the removal of methylene blue from aqueous solution using *Acacia Fumosa* seed shell activated carbon, Journal of Environmental Chemical Engineering (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.027>.
30. Choy, K.K.H., J.F. Porter, G. McKay, *Intraparticle diffusion in single and multicomponent acid dye adsorption from wastewater onto carbon*. Chemical Engineering Journal, 2004, 103(1-3): 133-145.
31. Wang. X. S., Zhou Y., Sun C. *The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products*. Journal of Hazardous Materials, (2008), 157: 374-385.
32. Guo Y., Zhao J., Yang S., Qi J., Wang Z., Xu H. *Use of rice husk-based porous carbon for adsorption of Rhodamine B from aqueous solutions*. Dyes and Pigments, 2005, 66: 123-128.
33. Tsang D., Hu J. Liu M. Zhang W. *Activated Carbon Produced from Waste Wood Pallets: Adsorption of Three Classes of Dyes*. Water Air soil Pollution, 2007, 184: 141-155.
34. *Gráficos de pKa de los colorantes naranja de metilo, rodamina B y azul de metileno*, consulta del 29 de junio, 2016. <http://www.chemicalize.org/>
35. Wang S., Zhu Z.H. *Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption*. Dye and pigments, 2007, 75: 306-314.
36. Snoeyink, V.L., Weber, W. J., *The surface chemistry of active carbon: A discussion of structure and surface functional groups*. Environmental Science and Technology, 1967, 1(3): 228 - 234.
37. Karacetin, G., Sivrikaya, S., Imamoglu, M. *Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride*. Journal of analytical and applied pyrolysis, 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2014.09.006>.
38. Yu, L., Luo, Y. M. *The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon*. Journal of environmental chemical engineering, 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.016>
39. Haizhen Li, Zebin Sun, Li Zhang, Yaxi Tian, Guijia Cui, Shiqiang Yan, *A cost-effective porous carbon derived from pomelo peel for the removal of methyl orange from aqueous solution*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.10.041>
40. Yan Huang, Xiang Zheng, Suping Feng, Zizhang Guo, Shuang Liang, *Enhancement of rhodamine B removal by modifying activated carbon developed*

from *Lythrum salicaria* L. with pyruvic acid, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.10.050>.

41. Da silva-Lacerda, V., López-Sotelo, J. B., Correa-Guimaraes, A., Hernández-Navarro, S., Sánchez, Báscones, M., Navas-Gracia, L. M., Martín-Ramos, P., Martín-Gil, J., *Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste*. Journal of environmental management 155 (2015) 67-76.
42. Djilani, C., Zaghdoudi, R., Djazi, F., Bouchekima, B., Lallam, A., Modarressi, A., Rogalski, M., *Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2015.02.025>.
43. Maneerung, T., Liew, J., Dai, Y., Kawi, S., Chong, C., Wang, C-H., *Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: kinetics, isotherms and thermodynamic studies*, Bioresource Technology (2015), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.047>

## RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Javier Espinosa Larios

Candidato para el Grado de Maestro en Ciencias con Especialidad En Procesos  
Sustentables

Tesis: DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES ÓPTIMAS DE OPERACIÓN  
PARA LA ADSORCIÓN SIMULTANEA DE NARANJA DE METILO,  
RODAMINA B Y AZUL DE METILENO CON CARBÓN ACTIVADO DE  
CASCARILLA DE CEBADA

EDAD: 26 Años

Campo de Estudio: Ciencias Químicas

Biografía:

Datos personales: Nacido en Villa de Álvarez, Colima hijo de Yolanda  
Larios Rivas y Javier Espinosa García.

Educación: Egresado del Instituto Tecnológico de Colima grado obtenido  
Ingeniero Bioquímico en 2013

Experiencia profesional: Prácticas profesionales en Holcim México planta  
Tecomán, Colima.