



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE SORCIÓN DE UN
MATERIAL PIROLIZADO EN UN SISTEMA BINARIO DE VERDE
MALAQUITA-AMARILLO 5 EN SOLUCIÓN ACUOSA.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

SUSAN DANIELA REYES ORTEGA



DIRIGIDA POR:

Dr. ARTURO COLÍN CRUZ

TOLUCA, EDO. DE MÉXICO

NOVIEMBRE 2017

ÍNDICE

PORTADA	1
DEDICATORIAS	2
ÍNDICE	3
ACRÓNIMOS	6
RESUMEN	7
INTRODUCCIÓN	8
HIPÓTESIS	9
Objetivos Generales	9
Objetivos particulares	9
RELACIÓN DE TABLAS	10
RELACIÓN DE FIGURAS	12
Capítulo 1: Generalidades	15
1. Antecedentes	17
1.1. El agua	17
1.2. Contaminantes del agua	18
1.3 Aguas residuales	27
1.4 Tratamiento de aguas residuales	30

Capítulo 2 Fenómenos de Superficie Activa	34
2. Adsorción	36
2.1 Factores influyentes en la adsorción	37
2.2 Materiales Adsorbentes	39
2.3 Cinética de adsorción	42
2.4 Isoterma de adsorción	46
2.5 Curva de carga	50
Capítulo 3 Desarrollo experimental	52
3 Metodología experimental	54
3.1 Obtención del material pirolizado	55
3.2 Caracterización del material pirolizado	55
3.3 Preparación de disoluciones	58
3.4 Método espectrofotométrico	60
3.5 Curva estándar para Verde Malaquita- Amarillo 5	61
3.6 Cinética de adsorción	61
3.7 Isotermas de adsorción	61
3.8 Preparación de columna	62
Capítulo 4 Discusión y Resultados	63
4. Resultados	65
4.1 Resultados de caracterización de material pirolizado	65

4.2	Curva estándar de Verde Malaquita-Amarillo 5	69
4.3	Cinética de adsorción	73
4.4	Isoterma de adsorción	79
4.5	Comparación columna	84
4.6	Conclusiones	87
	Bibliografía	89
	Anexos	94
	Anexo A Datos experimentales para la Cinética	94
	Anexo B Ajuste de Cinética a modelos Matemáticos	97
	Anexo C Datos experimentales para Isotermas	101

ACRÓNIMOS

A	Agotamiento
A5	Amarillo 5
CAC	Carbón Activado Comercial
C _e	Concentración de salida
C _o	Concentración de entrada
CP	Carbón Pirolizado
EDS	Análisis por energía dispersiva de electrones
LO	Límite de Operación
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
MP	Material Pirolizado
PQ	Punto de Quiebre
r ²	Coefficientes de correlación
VM	Verde Malaquita
VM-A5	Verde Malaquita- Amarillo 5

RESUMEN

Se hizo el presente trabajo para investigar la capacidad de sorción de un material pirolizado en un sistema binario de VM-A5 en solución acuosa, obtenido a partir de cenizas de lodos residuales, al cual se le realizó una caracterización con BET, MEB/EDS determinando la composición elemental del material y su área de superficie específica respectivamente. Se encontró que el material pirolizado es un material mesoporoso ya que el promedio de sus poros tiene un rango de 25 μm .

Se prepararon disoluciones para las cinéticas, las isotermas y la curva de carga con una relación de 1:1 de VM-A5 (por ejemplo: 4g/L corresponden a 2g de Verde Malaquita y 2g de Amarillo 5) con concentraciones de 2-20 ppm, con estas se determinó la longitud de onda óptima ($\lambda_{\text{Máx.}}$) de cada colorante, y su curva estándar. Se realizó una comparación experimental y analítica con una columna de lecho empacado con la finalidad de determinar si los efectos hidrodinámicos y la manera en que la solución entra en contacto con el material influyen en su capacidad de sorción. Todos estos resultados se obtuvieron con el software SimulArd 1.0 y comparados con OriginPro 2017.

Para la evaluación de la cinética se ajustaron los datos experimentales obtenidos a los modelos matemáticos de Langergren, Elovich y Ho & McKay. De la misma manera para la evaluación de las isotermas se realizó el ajuste de los datos experimentales obtenidos a los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich.

El modelo matemático que mejor se ajusta para la cinética fue el modelo de Ho&McKay, lo que quiere decir que el material tiene una superficie heterogénea y la remoción de contaminantes se lleva a cabo mediante una quimisorción.

El modelo matemático que mejor se ajusta para la isoterma es el Freundlich lo que significa que no hay un recubrimiento límite y existe la tendencia de adsorción por multicapas

INTRODUCCIÓN

Ante el encarecimiento de las materias primas y la escasez de agua, la comunidad científica se halla en la incansable búsqueda de alternativas tecnológicas adecuadas que sean eficientes, efectivas, de bajo costo y ambientalmente amigables para restaurar los problemas de la contaminación y mejorar la calidad del agua en el medio.

El buen aprovechamiento de los residuos provenientes de los lodos residuales se ha vuelto una alternativa vanguardista que ayuda a disminuir el volumen que estos ocupan. Existen alternativas que utilizan lodos residuales para la fabricación de un material carbonoso el cual disminuye considerablemente el costo de materia prima, ya que estos se obtienen en cantidades abundantes. El tratamiento con carbón activado ha sido el más utilizado, dando lugar a efluentes de alta calidad que lo han catalogado como uno de los mejores adsorbentes para la remoción de colorantes en solución (*Kannan & Sundaram; 2001*) (*Chan, Cheung, & McKay, 2012*)

En el presente trabajo se evalúa la capacidad de sorción de un material pirolizado en un sistema binario de Verde Malaquita-Amarillo 5 en solución acuosa, teniendo como variable de estudio la concentración inicial de una solución binaria de colorantes, el volumen de agua tratada y el tiempo de contacto.

El desarrollo y planteamiento de esta investigación consta de cuatro capítulos. En el capítulo primero se presentan las generalidades acerca de la contaminación del agua por colorantes y los métodos convencionales utilizados para el tratamiento de esta. Dentro del capítulo segundo se plantean los pormenores de la sorción y los modelos matemáticos empleados para describir este proceso. El capítulo tercero se compone de los detalles experimentales de este trabajo. En el último capítulo se presenta la discusión de los resultados, la caracterización del material adsorbente, curva de carga que describe la cinética de sorción, su análisis empleando los modelos matemáticos de Langergren, Elovich y Ho & McKay. De igual manera, para la evaluación de las isothermas se realizó el ajuste de los datos experimentales obtenidos a los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich y su interpretación. Finalmente se incluye un glosario, anexos y referencias

HIPÓTESIS

Estudiar la capacidad de sorción del material pirolizado obtenido a partir de lodos residuales en un sistema binario de colorantes Verde malaquita-Amarillo 5 en solución acuosa.

Objetivos Generales

- Conocer la capacidad de sorción del material pirolítico en el sistema binario de colorantes Verde Malaquita-Amarillo 5

Objetivos particulares

- Obtención del material pirolítico proveniente de lodos residuales.
- Caracterizar el material pirolítico a través de diferentes técnicas microscopia electrónica de barrido, área superficial específica y espectroscopia infrarroja.
- Realizar la cinética e isotermas de sorción.
- Evaluar la capacidad de sorción del material a través de una columna.

RELACIÓN DE TABLAS

Tabla 1. Principales contaminantes del agua	18
Tabla 2. Estructura química de cromóforos comunes	20
Tabla 3. Cromóforos azo	22
Tabla 4. Tipos de aguas residuales	27
Tabla 5. Tipos de tratamiento de aguas residuales.	30
Tabla 6. Proceso de tratamiento de aguas residuales.	31
Tabla 7. Factores que influyen en el proceso de adsorción.	37
Tabla 8. Pirolisis a diferentes temperaturas y sus productos mayoritarios.	40
Tabla 9. Descripción de los tipos de isothermas y sus características.	47
Tabla 10. Comparación de datos experimentales VS Carbón activado comercial	68
Tabla 11. Datos obtenidos a través de barridos para determinar la longitud de onda	69
Tabla 12. Datos para realizar Curva estándar	71
Tabla 13. Promedio de datos a los distintos tiempos de contacto	73
Tabla 14. Constantes cinéticas del material pirolizado para la mezcla binaria	76
Tabla 15. Promedio de datos a las diferentes concentraciones	79
Tabla 16. Parámetros obtenidos de las isothermas para VM-A5 adsorbido en el MP	81
Tabla 17. Datos a los distintos tiempos de contacto de la solución acuosa de contaminantes VM-A5	85
Tabla 18. Datos para la realización de promedios a los distintos tiempos de contacto Primera corrida	94
Tabla 19. Datos para la realización de promedios a los distintos tiempos de contacto Segunda corrida	95

Tabla 20. Datos para la realización de promedios a los distintos tiempos de contacto	
Tercera corrida	95
Tabla 21. Promedio de datos a los distintos tiempos de contacto	96
Tabla 22. Conjunto de datos teóricos analíticos para desarrollar modelos cinéticos de Lagergen, Elovich y Ho&Mckay para Amarillo 5 y Verde Malaquita	99
Tabla 23. Datos experimentales a las diferentes concentraciones en las tres corridas experimentales para la realización de promedios	101
Tabla 24. Promedio de datos a diferentes concentraciones	102

RELACIÓN DE FIGURAS

Figura 1. Estructura molecular colorante verde malaquita	23
Figura 2. Estructura molecular colorante Amarillo 5 (Ozbay & Yargic, 2015)	25
Figura 3. Textiles Mexicanos (Visit-México, 2016)	29
Figura 4. Esquema que ilustra la diferencia entre el adsorbente, el adsorbato (Metcalf & Eddy, 2003).....	36
Figura 5. Diagrama del mecanismo de adsorción en una partícula porosa. (Metcalf & Eddy, 2003).....	37
Figura 6. Tipos de isothermas de adsorción física y química (Maron & Putton, Principles of physical Chemistry, 1969).....	46
Figura 7. Dinámica en una columna de adsorción y Curva típica de ruptura para la adsorción. (Ramalho, 1996).....	51
Figura 8. Desarrollo experimental de: “Evaluación de la capacidad de sorción de un material pirolizado en un sistema binario de VM-A5 en solución acuosa”.	54
Figura 9. Imagen del microscopio electrónico de barrido, MEB. (CCIQS, UAEM-UNAM). .	56
Figura 10. Procesos para el análisis por energía dispersiva de electrones (EDS).....	57
Figura 11. Coloración de las concentraciones de 20, 18, 16, 14, 12,10, 8, 6, 4, 2, 0 ppm..	58
Figura 12. Coloración de las concentraciones de 100, 80, 60, 40, 20, 18, 16, 14, 12, 10, 8, 6, 4 y 2 ppm	59
Figura 13. Imagen (MEB) de material pirolizado.....	66
Figura 14. Resultados obtenidos.....	68
Figura 15. Datos obtenidos de las diferentes concentraciones a través de barridos y graficados para determinar la longitud de onda	70

Figura 16. Curva estándar Verde Malaquita- Amarillo 5	72
Figura 17. Cinéticas de adsorción de mezcla binaria Verde Malaquita-Amarillo 5.....	74
Figura 18. Ajuste de los modelos cinéticos Langergren, Elovich y Ho&Mckay para Verde Malaquita	78
Figura 19. Ajuste de los modelos cinéticos Langergren, Elovich y Ho&Mckay para Amarillo5	78
Figura 20. Equilibrio de adsorción de las cenizas de lodos residuales para A5 y VM.....	80
Figura 21. Isotermas Langmuir y Freundlich para A5.	82
Figura 22. Isotermas Langmuir y Freundlich para VM	83
Figura 23. Curva de carga de mezcla binaria VM-A5.....	86
Figura 24. Cinéticas de adsorción de mezcla binaria VM-A5 en Excel	96
Figura 25. Ajuste de los modelos cinéticos Langergren, Elovich y Ho&Mckay para RA con SimulArd 1.0	97
Figura 26. Ajuste de los modelos cinéticos Langergren, Elovich y Ho&Mckay para VM con SimulArd 1.0	98
Figura 27. Ajuste del modelo de isoterma de Langmuir con el software SimulArd 1.0 para A5.....	103
Figura 28. Ajuste del modelo de isoterma de Langmuir para A5 con los datos experimentales obtenidos y graficados con OriginPro 2017 ®.....	104
Figura 29. Ajuste del modelo de isoterma de Freundlich con el software SimulArd 1.0 para A5.....	105
Figura 30. Ajuste del modelo de isoterma de Freundlich con los datos experimentales obtenidos y graficados con OriginPro 2017 ® para A5	106

Figura 31. Ajuste del modelo de isoterma de Langmuir con el software SimulArd 1.0 para VM.....	107
Figura 32. Ajuste del modelo de isoterma de Freundlich con los datos experimentales obtenidos y graficados con OriginPro 2017 ® para A5	108
Figura 33. Ajuste del modelo de isoterma de Freundlich con el software SimulArd 1.0 para VM.....	109
Figura 34. Ajuste del modelo de isoterma de Freundlich con los datos experimentales obtenidos y graficados con OriginPro 2017 ® para A5	110

Capítulo 1:

Generalidades

CONTENIDO

1. Antecedentes

1.1 El agua

1.2 Contaminantes del agua

1.2.1 Colorantes

1.2.1.1 Verde Malaquita (VM)

1.2.1.2 Amarillo 5 (A5)

1.2.1.3 Sistema binario de colorantes

1.3 Aguas residuales

1.3.1 Industria textil

1.4 Tratamiento de aguas residuales

1.4.1 Tratamiento de aguas residuales con color

1. Antecedentes

1.1. El agua

El agua es una sustancia muy popular, indispensable para vivir, la utilizamos para consumo humano y tiene características particulares que la hacen única, debe poseer sales disueltas y que estas no rebasen determinadas cantidades para que no ponga en riesgo nuestra salud, es conocida también como el disolvente universal ya casi todas las sustancias son solubles en ella. (Rico, Pérez, & Castellanos, 2008)

El agua puede combinarse con sales para la formación de hidratos, con metales formando óxidos, y actúa como catalizador en muchas reacciones químicas (Barrón, 2002), lo que hace tan especial es su estructura formada por la combinación de dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno formando un octeto estable de electrones de valencia (Manahan, 2006)

En su papel como disolvente universal es un líquido que goza de diferentes propiedades y características, a presión atmosférica (760 mm de mercurio) y 25°C se encuentra en estado líquido pero modificando su temperatura o presión puede cambiar de fase, al disminuir su temperatura por debajo de los 0°C queda en estado sólido y es llamada hielo, por el contrario al aumentarla superando su punto de ebullición (100°C) se vuelve gaseosa y es denominada vapor (Kirk & Othmer, 1992), consta también de una naturaleza polar y la capacidad de formar enlaces o puentes de hidrógeno facilitando muchas reacciones bioquímicas tomando un papel crucial como medio para vida. (Manahan, 2006)

1.2. Contaminantes del agua

Se considera contaminada el agua; cuando su composición o estado no reúne las condiciones requeridas para los usos a los que se destina en su estado natural (Sutherland & Adams, 2004), ésta puede ser provocada por diferentes factores y/o contaminantes, entre los cuales se encuentran sustancias orgánicas o inorgánicas, metales pesados, basura, etc. (Metcalf & Eddy, 2003).

Se puede encontrar una contaminación física como turbiedad, coloración, olor, temperatura y los contaminantes biológicos, como algas, hierba, bacteria, hongos protozoarios etc. (Fair , Geyer, & Yokun, 1992). Los cuales se muestran y describen en la (tabla 1)

La contaminación del agua se clasifica en dos formas: directa e indirecta. La contaminación directa es provocada por la descarga de efluentes o plantas de tratamiento de aguas residuales que no cumple con normas establecidas; la contaminación indirecta es consecuencia del descuido ya que algunos contaminantes como los fertilizantes, colorantes detergentes o basura pueden llegar a cuerpos de agua y transportarse o distribuirse con facilidad en el ciclo del agua. (Barrera, 2014)

Tabla 1. Principales contaminantes del agua

Contaminantes	Descripción
Calor	Cuando se vierte agua empleada para la refrigeración de las fábricas y las centrales energéticas y ésta hace subir la temperatura en la descarga. Este tipo de contaminación ocasiona un desequilibrio en el ecosistema existente, debido al cambio local en la densidad del agua y por lo tanto en su concentración de oxígeno.

Sedimentos	Son partículas del suelo y minerales arrastrados por las tormentas y escorrentías desde las tierras de cultivo, los suelos sin protección, las explotaciones mineras, las carreteras y los derrumbes urbanos.
Nutrientes vegetales	Son sustancias químicas que estimulan el crecimiento de las plantas acuáticas. Éstas, a su vez, interfieren con los usos a los que se destina el agua y, al descomponerse, agotan el oxígeno disuelto, y producen olores desagradables, como el generado por la eutrofización, la producción de nitratos, fosfatos, entre otros.
Agentes infecciosos	Son contaminantes microbianos, que puedan presentar un peligro en la salud pública. La EPA (Environmental Protection Agency) está haciendo estudios para determinar si existe un nivel por encima de cero donde algunos contaminantes microbianos no presenten peligro, hasta ahora, esto no se ha establecido
Productos químicos	Se incluyen a los plaguicidas, diversos productos industriales, sustancias tensas activas contenidas en los detergentes, y los productos de la descomposición de compuestos orgánicos, <i>colorantes textiles y alimenticios</i> entre otros.
Sustancias radiactivas	Son residuos producidos por la minería y el refinado del uranio y el torio, las centrales nucleares y el uso industrial, médico y científico de materiales radiactivos.

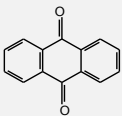
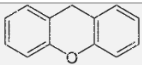
(Fair , Geyer, & Yokun, 1992)

1.2.1 Colorantes

Los colorantes son compuestos orgánicos cuya finalidad es dar color al aplicarse a un sustrato (papel, plástico, cuero, fibra textil, o alimento) por un tiempo determinado, estos se aplican en solución, dispersión o emulsión y el sustrato debe tener cierta afinidad para absorberlo. (Sanz, 2006)

El color depende de los grupos cromóforos (tabla 2), que son secuencias de átomos unidos por dobles enlaces ya sea en cadenas lineales o anillos aromáticos (Hernandez, 2003) (Tilley, 2000), y la sustancia coloreada está relacionada con la cantidad de luz que absorbe, si no absorben luz visible la sustancia es blanca o incolora, por el contrario las que absorben todas las longitudes de onda son negras u oscuras, si la banda de absorción es aguda el color es brillante, mientras que una banda ancha o difusa da como resultado un color opaco, el espectro de la región visible se encuentra definido de 380 a 780 nm. (Skoog,, West, & Holler, 2015)

Tabla 2. Estructura química de cromóforos comunes

Cromóforo	Estructura Química
Aleno	-C=C-C=C-C=C-
Azida	>C=N-
Azo	-N=N-
Etileno/carbonilo	-C=C-C=O-
Nitroso	-N=O
Tiocarbonilo	>C=S
Antraquinona	
Arilmetano	ArCH ₃
Xanteno	

(Sanz, 2006)

El color aparece como resultado de la acción de dos agrupaciones atómicas diferentes, el grupo cromóforo y el grupo auxocrómico, siendo la primera la causa inmediata del color. (Trujillo Reyes, 2012)

Los grupos auxocrómicos son aquellos que modifican el color y la intensidad de la absorción características de un grupo cromóforo ya que son las moléculas con pares de electrones no compartidos (-NH₂; -OH; -NO₂; -COOR, entre otros). (Sanz, 2006)

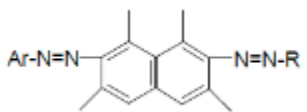
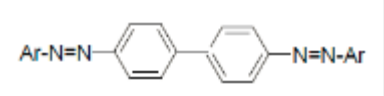
Para lograr tonos verdes o azulados se necesita contar con grupos electrodonadores, (-OH, -OMe, -NH₂, NHR; NR₂) ya que intensifican la absorción de luz y desplazan el máximo del espectro a mayores longitudes de onda, reciben el nombre de batocrómicos (Olsen, 1990)

Para lograr tonos amarillos o anaranjados se necesita grupos electroattractores (-NO₂; -COOR) estos desplazan la absorción a longitudes de onda más cortas, reciben el nombre de hipsocrómicos (Olsen, 1990)

La gran mayoría de los colorantes que se emplean a escala industrial son “azoderivados” con formula molecular (-N=N-) (Skoog,, West, & Holler, 2015) los cuales constituyen la clase química más importante de los colorantes sintéticos, siendo entre 60-70% (Wong & Yu, 2009) de los colorantes textiles producidos seguidos por antraquinona, arilmetano y xanteno.

El aumento en el número de grupos “azo” trae consigo el desplazamiento del color a tonos oscuros, verdes, azules y negros; en la Tabla 3 se encuentran los cromóforos “azo” de mayor importancia comercial.

Tabla 3. Cromóforos azo

Grupo Azo	Color
Monoazo:	
Alquilo -N=N- Alquilo	Anaranjado claro
Alquilo -N=N- Arilo	Amarillo
Arilo -N=N- Arilo	Rojo anaranjado
Bisazo:	
	Café Azul Negro
	Amarillo Anaranjado Rojo
Triazo:	
Ar-N=N-arilo-N=N-arilo-N=N-Ar	Café–azul – verdoso

(Sanz, 2006)

Existe una gran producción de colorantes, ya que anualmente se producen alrededor de 10,000 diferentes tipos, estos son utilizados por diversas industrias, como, la textil, papelera, alimentaria, agrícola, de igual manera son ocupados en la industria de la belleza en los cosméticos, tintes entre otros. (Sanz, 2006)

1.2.1.1 Verde Malaquita (VM)

El colorante verde malaquita es un sólido de color verde oscuro, llamado también verde básico o verde de la anilina, se trata de un colorante catiónico nombrado como 4-[(4-dimetilaminofenil)-fenil-metil]-N, N-dimetil-anilina, su estructura se presenta en la Figura 1, el cual se encuentra en varias presentaciones, principalmente como sal de oxalato o cloruro (Srivastava & Sinha, 2004) es un compuesto soluble en diferentes solventes, principalmente metanol, pero sobre todo muy soluble en agua (110g L⁻¹ a 24°C) (Olesen, 2007)

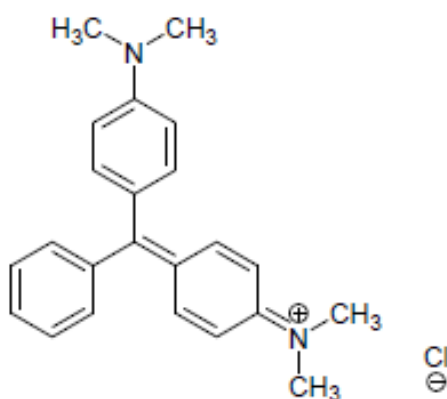


Figura 1. Estructura molecular colorante verde malaquita
(Basker, Syed, & Kalaiselvi, 2014)

En medio acuoso se encuentra como una mezcla de su forma catiónica y su base varía en función del pH, cuando el pH es ácido se encuentra predominante su forma catiónica por el contrario si el pH es básico predominaría su forma carbinol. (Olsen, 1990)

El Verde Malaquita (VM) es utilizado para la pigmentación de textiles, como la seda o la piel, por la industria papelera, entre sus otras aplicaciones se encuentra como un agente fungicida. Debido a su uso para la pigmentación es descargado a los cuerpos de agua en bajas o altas concentraciones, afectando la vida acuática.

Su principal metabolito es el leuco verde de malaquita, que por su estructura química le proporciona la capacidad de fijarse en las células de los peces y en materiales químicos, este se acumula por largos periodos de tiempo en el cuerpo del pez hasta que son consumidos por el hombre dañando su salud (Srivastava & Sinha, 2004) puede provocar irritación gastrointestinal por ingestión.

Se ha reportado que este contaminantes puede ser cancerígenos y muta génico además de que sus productos de degradación pueden resultar más tóxicos (Zodi, Merzouki, Lopicque, & Leclerc , 2013) ha reportado (Manjanathaa, Sheltona, & Bishop, 2003) que es cancerígeno en concentraciones de 100 µg/L

Este tipo de colorantes se obtienen por síntesis química, no existiendo ninguno de ellos en la naturaleza. Actualmente el número de colorantes autorizados de este grupo es pequeño ya que se prohibieron por su defecto potencialmente perjudicial a la (Torres-Perez, Solache- Rios , & Colin-Cruz, 2008)

1.2.1.2 Amarillo 5 “tartrazina” (A5)

El amarillo 5 también llamado “tartrazina o tartracina” es un sólido de color amarillo que se encuentra en forma de polvo, soluble en agua, y perteneciente a la familia de los colorantes azoicos, se obtiene a través de síntesis química (contienen el grupo azo $-N=N-$), es un colorante artificial ocupado en la industria alimentaria (Alcántara Cobos, 2010)

Como se mencionó anteriormente es un colorante que, debido a su estructura pertenece al grupo de los colorantes azoicos, siendo este el grupo con mayor tinturas textiles, papeleras y alimentarias (Frank, 2003)

Presentado en la Figura 2 la tartrazina aumenta su potencial comercial porque además de los tonos amarillos-anaranjados, al ser mezclada con otros colorantes como el azul brillante o el verde se obtienen diversas tonalidades verduscas

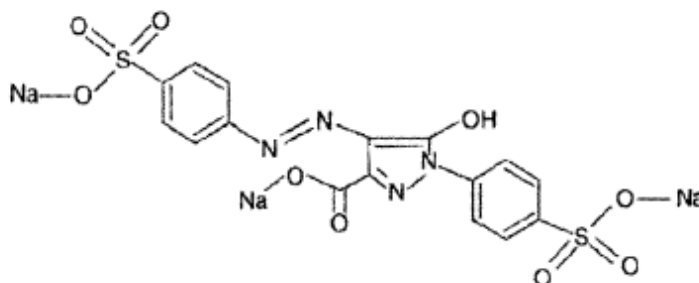


Figura 2. Estructura molecular colorante Amarillo 5 (Ozbay & Yargic, 2015)

Referente a su toxicología, es un colorante que se obtiene por síntesis, el cual produce reacciones alérgicas en algunos individuos, también relacionado con el asma, este en particular está muy vinculado con diferentes patologías en personas alérgicas a la aspirina ocasionadas como alérgias, urticaria, taquicardias e incluso la muerte. (Srivastava & Sinha, 2004)

Se encuentra autorizado por la FDA en más de 60 países incluyendo USA y la unión europea, es un colorante muy utilizado, en productos de repostería, confitería, alimentos varios, en bebidas da el característico color “limón”

En 1996 la FDA propuso un máximo uso de 300 ppm en alimentos sin embargo se aprobó para ser usado sin limitaciones

1.2.1.3 Sistema binario de colorantes

En la vida diaria nos encontramos expuestos a diversos agentes patógenos y contaminantes externos que frecuentemente no están de manera individual, estos existen más de uno a la vez, los podemos encontrar en todo el medio ambiente, en el aire o el agua y al interactuar con otras reacciones químicas, puede provocar daños a la salud. (Rico, Pérez, & Castellanos, 2008)

La combinación de las sustancias químicas, tienen efectos diferentes a los que tienen de manera independiente, por ello es importante desarrollar métodos efectivos que actúen de manera simultánea al descontaminar o remover contaminantes del medio. (Colin-Cruz, 2012)

En la literatura se encuentra poca información sobre la remoción de contaminantes simultáneamente, ya que se enfocan en especializar y mejorar algún método exclusivo para un mismo tipo de contaminante.

Sin embargo, la adsorción es un proceso efectivo para la remoción de diferentes contaminantes, de manera individual, o simultánea con otros, ya que estos pueden ser, colorantes, olores, metales pesados o mezcla de ambos, entre otros.

Debido a la gran eficiencia del proceso de adsorción es utilizada en procesos industriales con muchos propósitos de separación y purificación de contaminantes por medio de materiales carbonosos o pirolizados, ya sean comerciales, sintetizados y/o mejorados, sin embargo, los costos relacionados con este material adsorbente son muy elevados. Debido a estas razones, los factores económicos y ambientales se contraponen para la búsqueda de un método eficaz.

1.3 Aguas residuales

Se conoce a las aguas residuales como cualquier tipo de agua que se haya visto afectada por influencia de contaminantes, son residuales, debido a que después de ser usadas, contienen cierto tipo de residuo por derivación de algún proceso y ya no sirve para su uso directo, esto es resultado acelerado de la industrialización. (Barrera, 2014)

En la tabla 4, se puede observar cuatro fuentes principales de origen de aguas residuales:

Tabla 4. Tipos de aguas residuales

Aguas domesticas o urbanas	También llamadas negras debido a la coloración que presentan, contienen principalmente, materia fecal, desechos orgánicos, detergentes, aceites, basura etc.
Aguas residuales industriales	Son aquellas que proceden de cualquier actividad industrial principalmente contienen, minerales, metales, colorantes, químicos y son vertidos en ríos y mares, después de una depuración parcial

Aguas de uso agrícola	Contiene principalmente materia orgánica, fertilizantes o pesticida, pueden contaminar aguas subterráneas, ríos o mares, y los contaminantes se esparcen en el ciclo del agua
Aguas pluviales	Enfocado a aguas pluviales de zonas urbanas, los que están adquiriendo gran importancia debido a que recogen en su trayecto basura, químicos, suciedad o diversos contaminantes y estos desembocan en el sistema de alcantarillado o son descargados sin tratamiento a los cuerpos de agua como ríos o mares

(Ramalho R. , 2003)

Es imprescindible encontrar una alternativa para la eliminación parcial o total de los contaminantes en aguas residuales, ya que estos se encuentran mezclados y en altas concentraciones, la estrategia se basa en la aplicación de varios métodos de acoplamiento para obtener una desintoxicación eficiente para su uso a escala industrial (Barrera, 2014)

1.3.1 Industria textil

La industria textil es una de las industrias más importantes en nuestro país, sin embargo, también es de las principales generadoras de residuos peligrosos, debido a las múltiples etapas que se llevan a cabo en sus procesos, provocando gran cantidad de desechos y residuos. (Castañeda, 2015)



Figura 3. Textiles Mexicanos (Visit-México, 2016)

Existen diversos factores de contaminación enfocados al manejo de residuos como emisiones de aire, consumo de energía, residuos sólidos y líquidos, los principales contaminantes de la industria textil es la generación de grandes cantidades de aguas residuales altamente coloreadas y constituidas por compuestos difícilmente biodegradables. (Khan & Husain, 2007)

Los residuos de colorantes son los más difíciles de tratar debido a que son diseñados para ser altamente resistentes a la degradación, por lo general son de origen sintético en su mayoría y poseen estructuras moleculares complejas. (Castañeda, 2015)

Algunos colorantes y precursores o subproductos son cancerígenos, por lo que el tratamiento de los efluentes es importante para la conservación del ecosistema y la salud humana (Gupta, Kumar, Salet, & Barakat, 2013)

1.4 Tratamiento de aguas residuales

El objetivo principal del tratamiento de aguas residuales es generar efluentes limpios sin contaminantes y con el fin de disminuir los efectos negativos que aquejan a los cuerpos de agua donde desembocan estos efluentes contaminados, de igual manera es importante minimizar la cantidad de residuos sólidos derivados de su tratamiento, haciendo de estos un material útil para algún proceso. (Colin-Cruz, 2012)

El tratamiento de aguas residuales consta de una serie de procesos, físicos, químicos y biológicos, como se muestra en la tabla 5, que tienen como fin eliminar los contaminantes presentes en el agua, en donde la cantidad y calidad tanto del influente como del efluente determinan el tipo de tratamiento a aplicar, previo a su descarga a la red de alcantarillado o cuerpos acuáticos. (Metcalf & Eddy, 2003)

Tabla 5. Tipos de tratamiento de aguas residuales.

Tratamiento	Descripción
Físico	Se pueden encontrar los siguientes procesos: filtración (cerámicas, arena, carbón etc.) sedimentación, flotación evaporación, sorción de contaminantes (carbón activado o zeolitas) y decantación
Químicos	Oxidación-reducción, osmosis inversa intercambio iónico, Coagulación-Floculación
Biológicos	Lodos activados, degradación aerobia y anaerobia, filtros bacterianos.

(Comision-Nacional-de-Agua, 2013)

Los métodos establecidos para la eliminación de contaminantes se conocen como operaciones unitarias, actualmente las operaciones unitarias se agruparon en una serie de pasos para la mejor remoción de los contaminantes presentes en el agua

Tabla 6. Proceso de tratamiento de aguas residuales.

Proceso	Descripción	Ejemplo
pre tratamiento	Aunque no reflejan un proceso, sirven para aumentar la efectividad de los tratamientos primario, secundario y terciario.	Cribas Desenredadores Desmenuzadoras
Tratamiento primario	Su objetivo es remover aquellos contaminantes que pueden sedimentar y algunos solidos suspendidos	Flotación Neutralización Sedimentación
Tratamiento secundario	El objetivo de este tratamiento es remover la demanda biológica de oxígeno (DBO) soluble que escapa a un tratamiento primario, además de remover cantidades adicionales de sólidos sedimentables.	Biodiscos Filtros biológicos Lagunas de aireación Lagunas de estabilización Lodos activados
Tratamiento terciario	Tiene el objetivo de remover contaminantes específicos, usualmente tóxicos o compuestos no biodegradables o aún la remoción complementaria de contaminantes no suficientemente removidos en el tratamiento secundario.	Adsorción Desinfección Electrodiálisis Intercambio iónico Ósmosis inversa

(Ramalho, 1996)

1.4.1 Tratamiento de aguas residuales con color

El tratamiento de efluentes que contienen colorantes se ha convertido en un problema primordial para el medio ambiente ya que aún no se ha resuelto de manera satisfactoria, depende de numerosos factores: como el colorante utilizado, la cantidad y el régimen de producción, anualmente se estima que la producción de colorantes es de alrededor de 700,000 toneladas (Guivarch, Trevin, Liate, & Oturan , 2003) de los cuales entre 10 y 15% de los colorantes no llegan a ser tratados y se pierden durante el proceso de teñido de telas.

Debido a esto y a que la industria textil requiere un elevado consumo de agua, energía y productos químicos, la elección para tratamiento de estas aguas se ha vuelto cada vez más complejo, numerosas tecnologías han sido desarrolladas para la remoción de colorantes que incluyen adsorción, coagulación/floculación y procesos de oxidación avanzada, ozonización y filtración con membranas. (Barrera, 2014)

La adsorción es utilizada en procesos industriales con muchos propósitos de separación y purificación, ha sido reconocida como el tratamiento más popular para la remoción de colorantes en soluciones acuosas, teniendo una alta eficiencia, una operación sencilla y el material sorbente puede ser recobrado y reutilizado. (Castañeda, 2015)

La remoción de colorantes y contaminantes industriales es una importante aplicación del proceso de adsorción empleando carbón activado, sin embargo, los costos relacionados con este material adsorbente son muy elevados.

Debido a estas razones, los factores económicos y ambientales se contraponen para la búsqueda de un método eficaz en el tratamiento de aguas residuales con color. (Trujillo Reyes, 2012)

Existen alternativas utilizando lodos residuales para la fabricación de un material carbonoso el cual disminuye considerablemente el costo de materia prima, ya que estos se obtienen en cantidades abundantes.

El tratamiento con carbón activado ha sido el más utilizado, dando lugar a efluentes de alta calidad, que lo han catalogado como uno de los mejores adsorbentes para la remoción de colorantes en solución (*Kannan & Sundaram; 2001*) (*Chan, Cheung, & McKay, 2012*)

Capítulo 2

Fenómenos de

Superficie Activa

CONTENIDO

2. Adsorción

2.1. Factores influyentes en la adsorción

2.2. Materiales Adsorbentes

2.2.1. Pirolisis

2.2.2. Carbón pirolizado (CP)

2.2.3. Cenizas de la pirolisis de lodos residuales

2.3. Cinética de adsorción

2.3.1. Modelo de pseudo primer orden o de Lagergren

2.3.2. Modelo de segundo orden o de Elovich

2.3.3. Modelo de pseudo segundo orden o de Ho & McKay

2.4. Isoterma de adsorción

2.4.1. Modelo de Langmuir

2.4.2. Modelo de Freundlich

2.4.3. Modelo de Langmuir –Freundlich

2.5. Curva de carga

2. Adsorción

Se conoce al proceso de adsorción como la acumulación de partículas (adsorbato) presentes en solución acuosa o gaseosa sobre la superficie de una interfase adecuada (adsorbente) Figura 4. Es un fenómeno de transferencia de masa en que un constituyente de la fase líquida o gas se transfiere a la fase sólida (Ramalho, 1996) (Metcalf & Eddy, 2003)

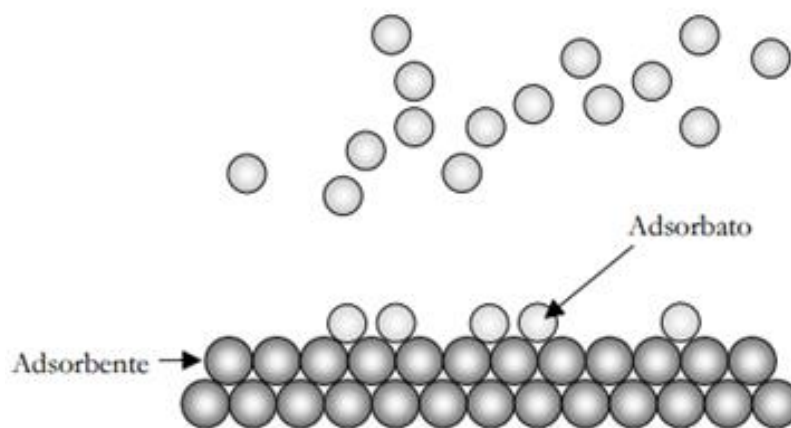


Figura 4. Esquema que ilustra la diferencia entre el adsorbente, el adsorbato (Metcalf & Eddy, 2003)

Este consiste en un mecanismo de 4 etapas las cuales se aprecian en la Figura 5:

1. Transporte de adsorbato en el seno de la disolución.
2. Difusión del adsorbato a través de la interfase que envuelve al adsorbente.
3. Transporte a través del poro y/o difusión a lo largo de la superficie del adsorbente.
4. Adsorción del adsorbato, lo cual involucre afinidad de este por el adsorbente en algunos sitios de su superficie

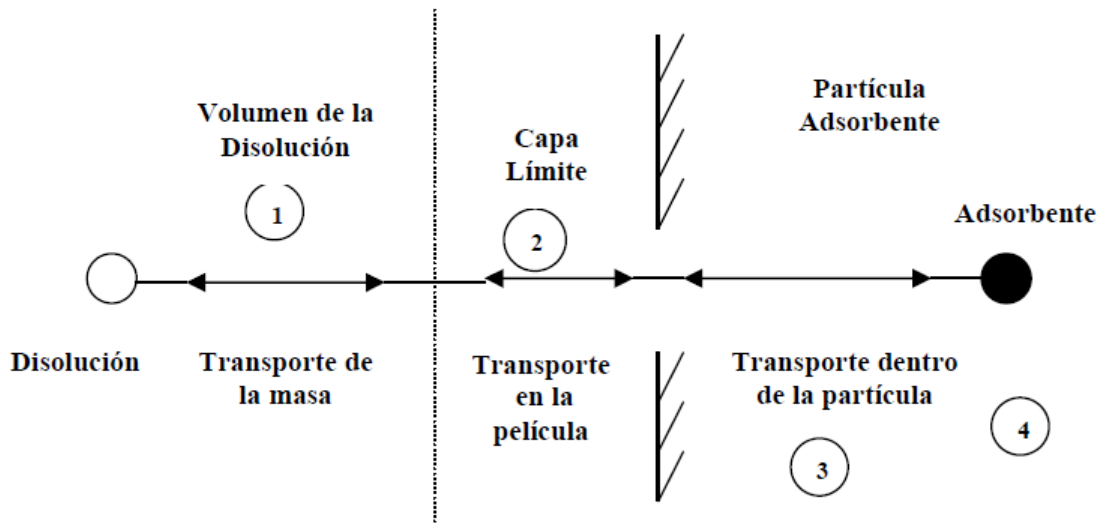


Figura 5. Diagrama del mecanismo de adsorción en una partícula porosa. (Metcalf & Eddy, 2003)

2.1 Factores influyentes en la adsorción

Existen infinidad de factores que influyen en la adsorción, debido a que es un proceso que pertenece a la química de superficies, en consecuencia el conocimiento de las características de la superficie activa son importantes, para así poder modificar y/o mejorar sus propiedades para hacerla óptima para el proceso de adsorción.

Tabla 7. Factores que influyen en el proceso de adsorción.

Factor de influencia	Descripción
pH	En una disolución el pH da lugar al grado de absorción ya que gobierna el grado de ionización de los compuestos ácidos o básicos, el cual es factor determinante para la adsorción (Seader & Ernest , 1998)

Temperatura	La mayoría de las reacciones de adsorción son susceptibles a los grandes cambios de temperatura, por lo que el grado de adsorción suele aumentar o disminuir respecto a la temperatura. Así, pequeñas variaciones de temperatura no alteran notablemente el proceso de adsorción (Ramirez, 2002)
Área superficial	El área superficial específica del adsorbato generalmente proporcional a su capacidad de sorción. Los materiales adsorbentes son famosos por su gran área superficial (área activa) donde se llevan a cabo los fenómenos de sorción físicos y/o químicos (Slejko, 1985)
Tamaño de poro	La cantidad de partículas que se pueden adsorber está relacionado con el tamaño y distribución de poro, la cual es referente con la cantidad de espacios libres o vacíos. Un poro con diámetro > 25 nm es un Macroporo, con >1 nm y <25 nm es un Mesoporo y <1 nm es un Microporo (Metcalf & Eddy, 2003)
Naturaleza del adsorbato	Las propiedades fisicoquímicas son fundamentales para que la adsorción tenga lugar, es decir, que la sustancia se adhiera a la superficie de la partícula adsorbente, así como de las propiedades fisicoquímicas del adsorbato (solubilidad, carga superficial, carácter hidrofóbico/hidrofílico, entre otros), tamaño de la partícula para penetrar a los poros en su caso. (Walter & Weber, 1985)

2.2 Materiales Adsorbentes

Para los materiales adsorbentes se tienen diferentes características, la primera está definida por la atracción entre el adsorbente y el adsorbato. Siendo tres: por su naturaleza química, por fuerzas de van der Waals o de tipo eléctrico. (Colin-Cruz, 2012)

Otra de sus clasificaciones está definida según Brunauer como las isothermas de adsorción, la cual determina la capacidad de sorción del material, que describe la cantidad de adsorbato adherido a la concentración en el equilibrio a temperatura constante (Bagreev, Bandosz, & Locke, 2001). Estas se clasifican en cinco tipos diferentes las cuales corresponden a un comportamiento de adsorción.

El incremento en la contaminación, el deterioro de los recursos naturales y la demanda de mayores volúmenes de agua, (Barrera, 2014) ha provocado un creciente interés para el tratamiento de contaminantes, principalmente los que están presentes en las aguas.

Entre los materiales sobresalientes propuestos para los desechos generados por las grandes masas urbanas son los materiales pirolizados, carbones activados, sintetizados con materiales como: turba, olote de maíz, biomasa no viva, arcillas naturales, lodos activados, aserrín, cáscara de coco, sílice modificado, pulpa de caña de azúcar, carbón activado de residuos de fertilización, semillas de olivo, sílice de diatomeas, escorias activadas, entre otros. (Al-Qodah, 2000) (Zang, 2010) (Tay & Chen, 2001)

2.2.1 Pirólisis

Entre los procesos utilizados para la bioremediación del medio ambiente se encuentran los procesos que requieren energía, donde la incineración ocupa el primer lugar para la reducción de residuos sólidos, éste es un proceso altamente exotérmico mientras que su contraparte es el proceso de pirólisis el cual es altamente endotérmico (Metcalf & Eddy, 2003) y al final del proceso podemos disponer de un producto final funcional.

La pirolisis es una técnica de conversión energética, la cual consiste en la descomposición térmica de la materia orgánica en ausencia de oxígeno, los residuos desprendidos a causa de la pirolisis pueden ser condensables en otro medio. (Castells & Velo, 2012)

Las reacciones químicas realizadas durante el proceso de pirólisis incluyen descomposición térmica y por lo tanto un arreglo entre los átomos en una molécula. Estas reacciones son muy complejas y dependen de varios factores la temperatura es de las principales variables que influyen en el acomodo de las moléculas en la tabla 8 se puede apreciar una comparación del proceso de pirolisis donde los factores tales como: tiempo de reacción y composición del material residual empleado (Colin-Cruz, 2012). Influyen en el producto final:

Tabla 8. Pirolisis a diferentes temperaturas y sus productos mayoritarios.

Proceso	Temperatura °C	Velocidad de calentamiento °C/s	Producto mayoritario
Convencional	500	2	Char ¹ y condensables
Rápida	400 a 800	> 2	A temperaturas moderadas 500°C condensables
Instantánea	>600	>200	Gases o hidrocarburos ligeros

(Castells & Velo, 2012)

¹Char: un material rico en carbono, un subproducto de la conversión a través de un proceso de calentamiento, (sin.carbonizarse, cenizas)

2.2.2 Carbón pirolizado (CP)

Se obtienen de residuos o subproductos de procesos industriales sin ningún valor comercial. (Colin-Cruz, 2012). La materia prima se trata a través de una pirolisis, y el material obtenido posee características propias de un material absorbente, el cual puede ser utilizado para tratamientos de remediación debido a que puede absorber una gran cantidad de contaminantes, como consecuencia de la pirolisis y las propiedades de la materia prima tiene ciertas características que mejoran su capacidad de adsorción.

Para el presente proyecto se trabajará la adsorción de un sistema bicomponente de colorante VM-A5 en solución acuosa con un carbón pirolítico procedente de la pirolisis de lodos residuales.

2.2.3 Cenizas de la pirolisis de lodos residuales

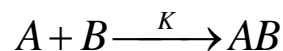
La cenizas provenientes de lodos residuales es una alternativa a bajo costo que aún no ha sido explotada, donde se obtiene un sólido inerte con características particulares como consecuencia de los contaminantes en las aguas residuales, por lo general goza de partículas metálicas que le ayudan a favorecer la capacidad de adsorción de contaminantes, es muy utilizado como filtro, la capacidad de adsorción de este material se ha determinado para los colorantes sintéticos y se ha evaluado su potencial de su aplicación práctica. (Fernandez, 1997)

En México (Colin-Cruz, 2012) han estudiado la producción de carbón activado a partir del coque de petróleo y de lodos residuales con alto contenido de materia orgánica (40 a 60 %) procedentes de plantas depuradoras de aguas residuales municipales e industriales con el objetivo de remover contaminantes orgánicos e inorgánicos. (Barrera, 2014)

2.3 Cinética de adsorción

Constituye a la descripción fenomenológica del sistema, está definida como la velocidad de adsorción de una molécula o especie química, proporciona información tanto de aspecto energético de la reacción, como de la composición del estado de transición por lo que tiene la misma forma que cualquier proceso o cinética de reacción. (Trujillo Reyes, 2012) (Gutierrez, 2006)

Por ejemplo:



Donde:

K = Es la constante de velocidad

A = El adsorbente

B = El adsorbato

AB = Representan al complejo adsorbente-adsorbato.

Para interpretar los procesos involucrados en los procesos de adsorción (Witten & Galey, 1991) existen varios modelos matemáticos y se describen a continuación:

- ✓ El modelo de pseudo primer orden o de Lagergren
- ✓ El modelo de segundo orden o de Elovich
- ✓ El modelo de pseudo segundo orden o de Ho & McKay

2.3.1 Modelo de pseudo primer orden o de Lagergren

Propuesta y diseñada por Lagergren en 1898, en este modelo de adsorción líquido-sólido donde la velocidad de adsorción es proporcional a la concentración del adsorbato. (Trujillo Reyes, 2012)

Es utilizada para adsorbentes con superficie homogénea, es un modelo diseñado para describir cómo se lleva a cabo una fisiorción (Mathialagan & Viraraghavan, 2003) (Torres, 2007). Se puede expresar a partir de la siguiente ecuación:

$$q_t = q_e (1 - e^{(-K_L t)}) \dots\dots\dots (1)$$

Cuando las ecuaciones se vuelven complejas y es necesario calcular algunas variables, se linealizan dando como resultado valores como q_e (mg/g) y q_t (mg/g) respectivamente, K_L es la constante de adsorción de Lagergren (h^{-1}), asociándolo a la ecuación de la línea recta.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_L t \dots\dots\dots (2)$$

2.3.2 Modelo de segundo orden o de Elovich

Modelo diseñado para describir la cinética de procesos de quimisorción sobre superficies sólidas, demostrando resultados satisfactorios en procesos de adsorción de un soluto en fase líquida a partir de un sólido adsorbente (Torres, 2007) donde los sitios activos del material adsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación (Trujillo Reyes, 2012) el cual se describe con la siguiente ecuación.

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \dots\dots\dots (3)$$

Donde:

q_t = cantidad de adsorbato adsorbido a un tiempo

t = tiempo (s)

a = constante de sorción del colorante (mg/g)

b = constante de desorción (g/mg)

Este modelo describe una serie de mecanismos de activación y desactivación de las superficies catalíticas que involucran la difusión en el seno de la disolución y la difusión en la superficie del adsorbato. (Colin-Cruz, 2012)

Linealizando la ecuación 3, se pueden encontrar las constantes a y b , quedando:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t) \dots\dots\dots (4)$$

2.3.3 Modelo de pseudo segundo orden o de Ho & McKay

Modelo desarrollado por Ho & McKay en 1999. Se denota por muchas investigaciones un buen modelo ya que si ajuste con los datos experimentales reporta buenos coeficientes de correlación, este indica que se lleva a cabo una adsorción química, representado en la siguiente ecuación. (Trujillo Reyes, 2012)

$$q_t = \frac{Kq_e^2 t}{1 + Kq_e t} \dots\dots\dots (5)$$

La constante de velocidad de sorción del modelo de Ho & McKay se puede obtener con la siguiente ecuación linealizada (Mathialagan & Viraraghavan, 2003)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{Kq_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots (6)$$

Donde:

K = La constante de adsorción (g/mg h)

q_t = cantidad de adsorbato adsorbido a un tiempo

q_e = cantidad de adsorbato en el equilibrio (mg/g)

t = tiempo (s)

2.4 Isoterma de adsorción

Para determinar el comportamiento de remoción de los materiales adsorbentes en solución acuosa es necesario conocer la isoterma de adsorción lo describe, las isotermas de adsorción describen la relación entre la cantidad de sustancia adsorbida por un adsorbente y la presión o concentración de equilibrio a una temperatura constante. (Colin-Cruz, 2012)

IUPAC reconoce 5 tipos de isotermas de adsorción (Sing, Everett, & Moscou , 1985)

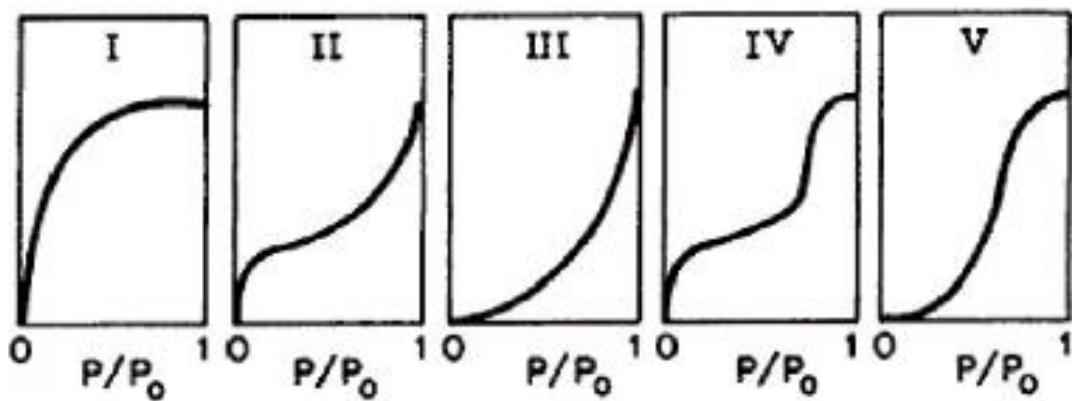


Figura 6. Tipos de isotermas de adsorción física y química (Maron & Putton, Principles of physical Chemistry, 1969)

Cuando la isoterma no es lineal, hay otras aproximaciones para describir la distribución el adsorbato y la disolución. Las más utilizadas son las de Freundlich y Langmuir

Tabla 9. Descripción de los tipos de isotermas y sus características.

Tipo	Descripción	Aplicación
I	El adsorbato cubre al adsorbente, el cual tiene una superficie uniforme hasta que se forma una mono capa, entonces el proceso se detiene	Es de la forma de isoterma de Langmuir, y se observa para sólidos microporos
II	El adsorbato cubre al adsorbente hasta que se forma una mono capa y el proceso continúa con adsorción en multicapas. Es un perfil frecuente en procesos de adsorción física.	Es el más común y aplicando la ecuación BET (Brunaver, Emmett y Teller)
III	El adsorbato tiene aproximadamente la misma afinidad por el adsorbente y por sí mismo, o es ligeramente más afín a sí mismo que al adsorbente, por lo cual una vez que se ha adsorbido una molécula ésta actúa también como sitio libre para que otra molécula se adsorba	Pueden ajustarse bastante bien a la BET
IV	Inicialmente consiste en formar una mono capa, para luego mostrar un comportamiento de formación de multicapas hasta alcanzar un espesor de multicapa máximo a una presión máxima P_0 .	Este presenta el fenómeno de histéresis, es decir la isoterma no sigue el mismo camino durante la desorción
V	El comportamiento inicial consiste en formar una multicapa hasta alcanzar un “espesor de Multicapa” máximo.	Este comportamiento se justifica postulando un adsorbente rugoso, como el caso IV, y un adsorbato que interactúa débilmente con el adsorbente.

(Maron & Putton, 1988)

2.4.1 Modelo de Langmuir

Desarrollado por I.Langmuir en 1918, representa la quimisorción en donde la sorción conduce a la deposición de una capa de moléculas de adsorbato en la superficie del adsorbente.

Este modelo considera que la energía de sorción de cada molécula es la misma independientemente de la superficie que se cubre, la adsorción se produce solamente en determinados lugares y no hay una interacción entre las moléculas retenidas (Slejko, 1985)

Representado por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_0 b C_e}{1 + b C_e} \dots\dots\dots (7)$$

Donde:

q_e = Cantidad de adsorbato adsorbido por peso unitario de adsorbente (mg/g)

q_0 = Capacidad máxima de sorción (mg/g)

C_e = Concentración al equilibrio en la solución (mg/L)

b = Coeficiente de sorción (L/mg) , $KL=1/b$

Forma linealizada de la ecuación

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{1}{q_0} C_e \dots\dots\dots (8)$$

2.4.2 Modelo de Freundlich

Modelo más utilizado para una isoterma no lineal, tiene un origen empírico pero puede demostrarse teóricamente, en esta isoterma no hay un recubrimiento límite, se supone adsorción en multicapa.

La ecuación que describe este modelo relaciona la distribución de un soluto con los coeficientes de actividad y refleja las interacciones intermoleculares del soluto en ambas fases. (Trujillo Reyes, 2012)

$$q = K_f C_e^{1/n} \dots\dots\dots (9)$$

Donde:

q = Cantidad de adsorbato por unidad de peso adsorbente (mg/g)

K_f = Constante de equilibrio que indica la capacidad de adsorción

C_e = Concentración de adsorbato en solución al equilibrio (mg/L)

n = Constante de adsorción, cuyo recíproco indica la intensidad de la adsorción

Forma linealizada de la ecuación

$$\log qe = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f \dots\dots\dots (10)$$

2.5 Curva de carga

En la industria los procesos de purificación industriales se llevan a cabo por diferentes métodos, por lo general estos métodos se trabajan en condiciones continuas y/o en serie.

La adsorción por columna consiste en un sistema de lecho fijo, donde el adsorbente se deposita en el interior de ésta en forma de lecho y el líquido con el adsorbato atraviesa la columna en sentido descendente logrando así que los contaminantes se separen gradualmente (Zang, 2010)

El movimiento progresivo de la zona de adsorción puede representarse mediante las denominadas “curvas de ruptura” donde se denominan los requerimientos de tamaño del sistema, tiempo de contacto y velocidad de flujo; la operación puede detenerse cuando la concentración del adsorbible alcanza un valor típico del 10% de la concentración inicial; se obtiene así un "punto de ruptura" (Céspedes & Cervantes, 2000, 2007)

En la figura 7 se aprecia la columna empacada con el adsorbente en contacto con el adsorbato en solución acuosa, al principio el adsorbente remueve sin problemas el contaminante en solución, por lo que el fluido que sale de la columna es libre de contaminantes, (Ramalho R. , 2003) debido a que la solución atraviesa toda la columna ésta se encuentra en contacto con todo el material aumentando el área de contacto, la zona de transferencia de masa comienza a desplazarse y la concentración del adsorbato en el adsorbente aumenta gradualmente conforme pasa el tiempo, hasta que la concentración a la entrada de la columna C_0 es igual a la concentración a la salida de la columna C_f . (Colin-Cruz, 2012)

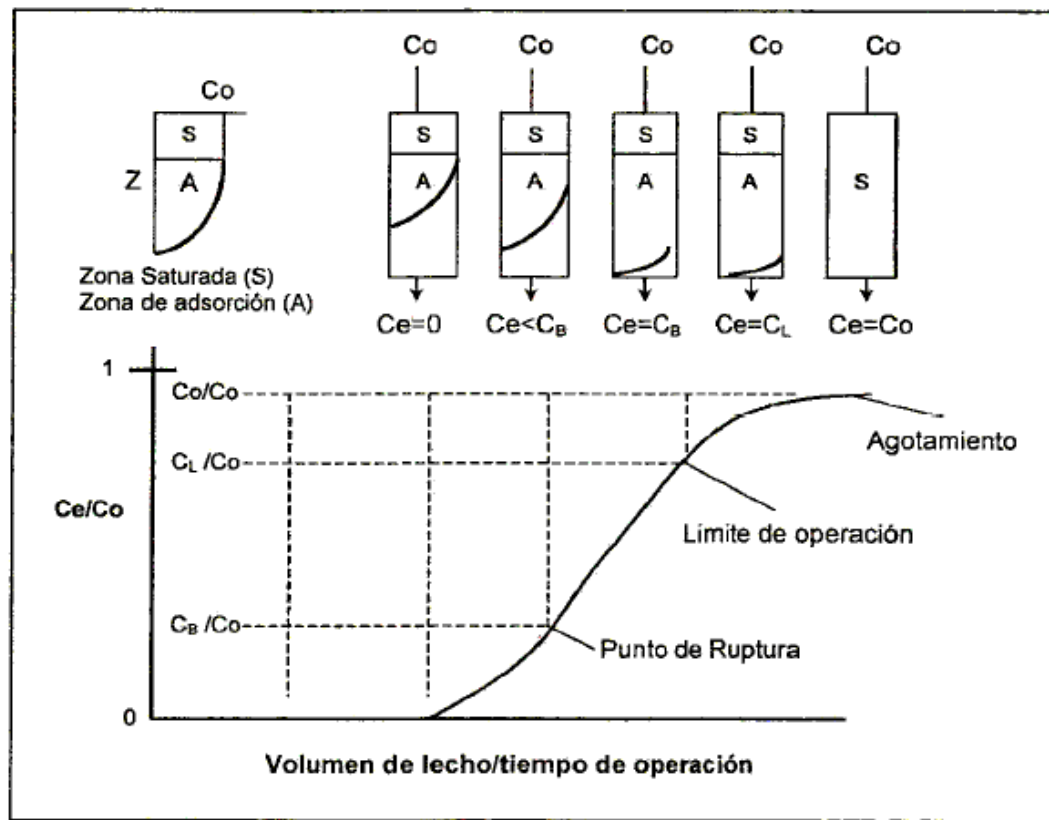


Figura 7. Dinámica en una columna de adsorción y Curva típica de ruptura para la adsorción. (Ramalho, 1996)

Capítulo 3

Desarrollo

experimental

CONTENIDO

3. Metodología experimental

3.1. Obtención del material pirolizado

3.2. Caracterización del material pirolizado

3.3. Preparación de disoluciones

3.3.1. Disoluciones para cinéticas

3.3.2. Disoluciones para isotermas

3.3.3. Disoluciones para curva de carga

3.4. Método espectrofotométrico

3.4.1. Determinación de longitud de onda de Verde malaquita (VM)

y Amarillo 5 (A5)

3.5. Curva estándar para Verde Malaquita- Amarillo 5 (VM-A5)

3.6. Cinética de adsorción

3.7. Isotermas de adsorción

3.8. Preparación de columna

3 Metodología experimental

Se describe en la figura 8 la metodología experimental seguida para desarrollar la investigación sobre la evaluación de la capacidad de sorción de un material pirolizado en un sistema binario de Verde Malaquita- Amarillo 5 en solución acuosa, obtenido con cenizas de lodos residuales, se describe a continuación:

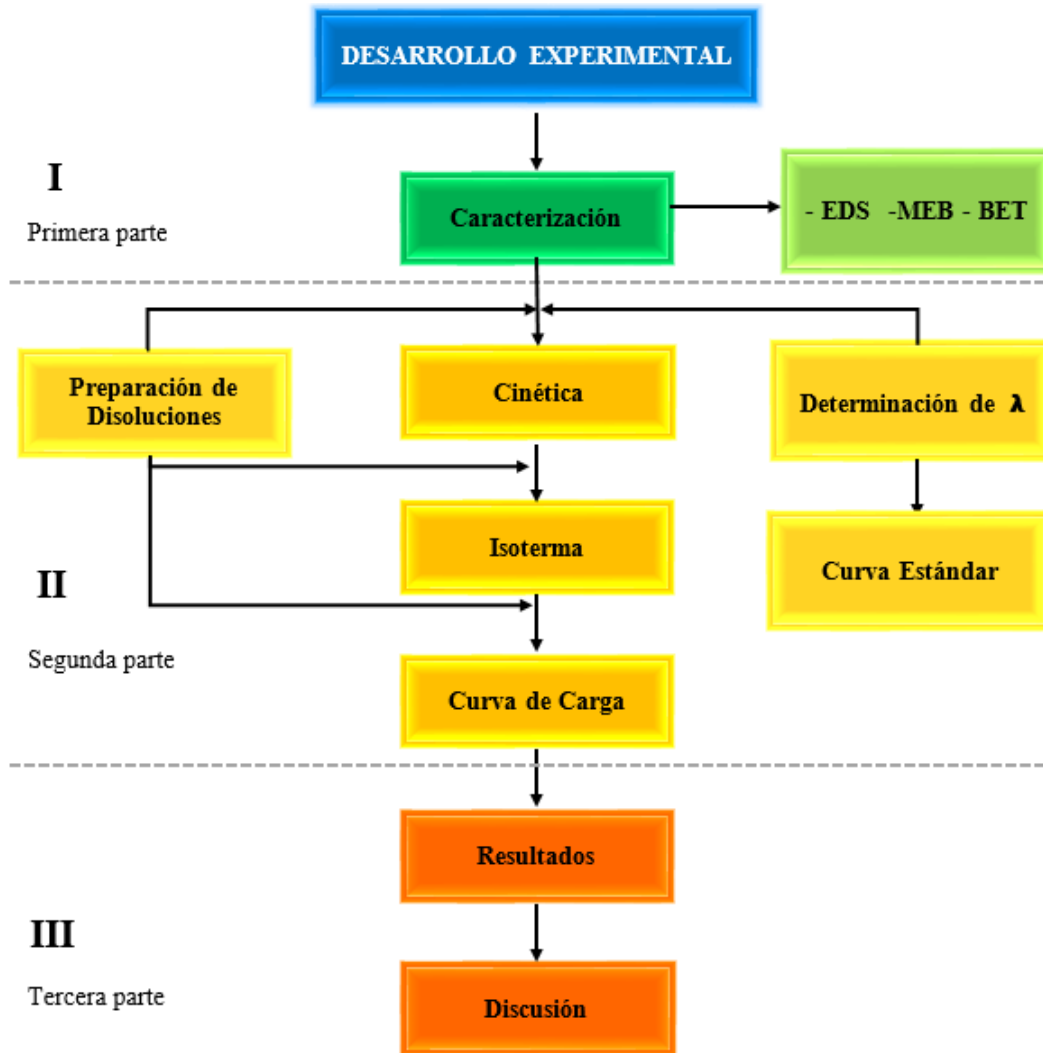


Figura 8. Desarrollo experimental de: “Evaluación de la capacidad de sorción de un material pirolizado en un sistema binario de VM-A5 en solución acuosa”.

La metodología seguida para el estudio de la evaluación sobre la capacidad de sorción de un material pirolizado (MP) en un sistema binario de Verde Malaquita-Amarillo 5 en solución acuosa, se realizó en tres etapas: la primera consiste en la obtención y caracterización de dicho material, en la segunda etapa va desde la preparación de disoluciones binarias de Verde Malaquita-Amarillo 5, cinéticas, isotermas y curvas de carga y finalmente la tercera etapa consiste en la obtención, análisis y discusión de resultados.

Para la segunda etapa se ocupó el programa **SimulArd 1.0** desarrollado por la UAEMex en tesis de maestría del programa de posgrado elaborado por Brunett Zarza Karilyn, Colín Cruz Arturo y Trujillo Reyes Jessica en 2012, también se realizó un comparación de exactitud de los resultados obtenidos con **OriginPro 2017**®

3.1 Obtención del material pirolizado

El material pirolizado, proveniente del tratamiento térmico de lodos residuales se obtuvo en el laboratorio 14 de ambientales de la Facultad de química (Trujillo Reyes, 2012), con este material se realizaron las pruebas para determinar la capacidad de sorción del mismo en un sistema binario de colorantes.

3.2 Caracterización del material pirolizado

La caracterización se llevó a cabo antes del contacto con el sistema binario de colorantes donde se emplearon las siguientes técnicas

- ✓ **MEB-SEM/EDS,**
- ✓ **BET.**

MEB-SEM/EDS

El material pirolizado se caracterizó por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y análisis por energía dispersiva de electrones (EDS), para ello se utilizó un microscopio marca OXFORD, con resolución de 137 eV.

Acoplado a una microsonda JEOL JSM-6510LV, realizado con el equipo localizado en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS, UAEM-UNAM). (Trujillo Reyes, 2012).



Figura 9. Imagen del microscopio electrónico de barrido, MEB. (CCIQS, UAEM-UNAM).

Para el análisis por energía dispersiva de electrones (EDS) se colocó el Material Pirolizado en un porta-muestras sobre una cinta de carbono la figura 10 representa el diagrama de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido, la técnica consiste en incidir un haz de electrones sobre la muestra provocando la aparición de diferentes señales que proporcionan información sobre la naturaleza de la muestra. (Gutierrez, 2006)

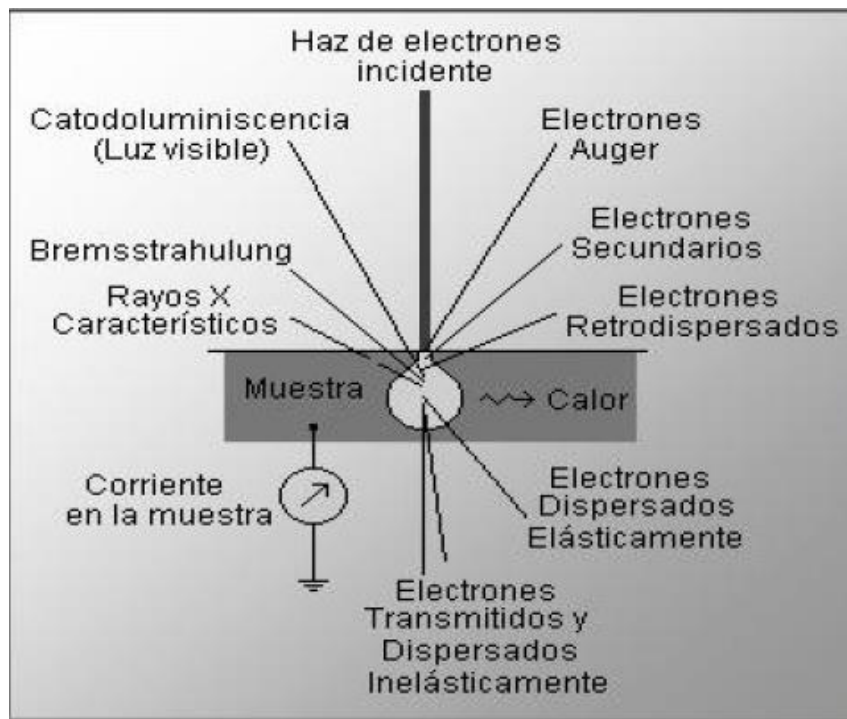


Figura 10. Procesos para el análisis por energía dispersiva de electrones (EDS)

BET

Esta técnica de caracterización para sólidos tiene por nombre el acrónimo derivado de sus autores (Brunauer Emmett Teller), creadores de la ecuación para determinar el área de Superficie Específica, que expresa la relación entre el área total de la muestra y la masa de la misma (m^2/g) (Marrujo, Valencia, & Zubia, 2014)

Esta técnica utiliza el principio de adsorción de gas inerte (nitrógeno). Dando como resultado: Distribución de poro, Volumen de poro, Área superficial de la muestra entre otras. Para las isotermas, la ecuación BET permite el cálculo de la mono capa en la superficie del material (Marrujo, Valencia, & Zubia, 2014)

Para determinar el área superficial específica del material pirolizado se utilizó el método de Brunauer–Emmet–Teller (BET) (Brunauer, 1938), donde se colocaron 0.3 g de muestra en un tubo de vidrio y se depositaron en un recipiente con chaqueta de

enfriamiento (Dewar) con nitrógeno líquido durante 1.5 horas a 200 °C aproximadamente y una presión de saturación de 588.47 mmHg, se utilizó el método de Brunauer–Emmet–Teller (BET) utilizando un equipo Belsorp-max (Trujillo Reyes, 2012)

3.3 Preparación de disoluciones

Se preparó una solución madre de VM-A5 1:1 es decir, por ejemplo la de 4 g/L corresponden 2g de Verde Malaquita y 2g de Amarillo 5, se tomó como base la solución de 20 mg/L pesando 0.0075 g de A5 y 0.0075 g de VM llevando a un aforo de 750 mL con agua destilada, se prepararon también soluciones puras de VM y A5 por separado con concentración de 20 mg/L exclusivamente para comparar la longitud de onda contra la longitud de onda de la solución binaria de colorantes.

La solución madre se utilizó para obtener disoluciones con concentraciones de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 mg/L, éstas se ocuparon para determinar la longitud de onda de los colorantes VM y A5 y la curva estándar, y para la realización de:

- ✓ **Disoluciones para cinéticas**
- ✓ **Disoluciones para Isotermas**
- ✓ **Disoluciones para curva de carga**



Figura 11. Coloración de las concentraciones de 20, 18, 16, 14, 12, 10, 8, 6, 4, 2, 0 ppm

3.3.1 Disoluciones para cinéticas

Para la elaboración de las cinéticas, se tomó como base la solución madre de 20 mg/L, la cual se puso en contacto con el material pirolizado a diferentes tiempos.

3.3.2 Disoluciones para isotermas

Para las isotermas se utilizaron las diluciones preparadas previamente en la determinación de la longitud de onda con concentraciones de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 mg/L, posteriormente se realizaron otras disoluciones de 40, 60, 80, 100, mg/L para poder observar mejor el comportamiento de la isoterma de sorción. Se realizaron con la metodología descrita en el apartado 3.3.3, estas se pusieron en contacto con el material pirolizado por un tiempo determinado establecido por la cinética de sorción.

3.3.3 Disoluciones para curvas de carga

Para la curva de carga, se utilizó la solución madre de 20 mg/L, esta se puso en contacto con un lecho empacado del material pirolizado en un minireactor de 5 cm. Posteriormente se prepararon soluciones con concentraciones mayores debido a que no se encontró su punto de ruptura.

Se preparó una nueva solución madre de 400 mg/L, pesando 0.2 g de A5 y 0.2 g de VM y llevando a un aforo de 500 mL con agua destilada, esta se diluyó para obtener las concentraciones de 40, 60, 80, 100, 200, 400, mg/L y se almacenó en un recipiente protegido de la luz.



Figura 12. Coloración de las concentraciones de 100, 80, 60, 40, 20, 18, 16, 14, 12, 10, 8, 6, 4 y 2 ppm

3.4 Método espectrofotométrico

Se le conoce método espectrofotométrico al estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, como función de la longitud de onda (λ), se basa en la capacidad de absorber o emitir una radiación electromagnética propia de cada sustancia, y estos métodos se pueden emplear para determinar diferentes variables, siendo la concentración de un reactivo la variable por determinar más popular. (Arenas & Lopez , 2004)

3.4.1 Determinación de longitud de onda de Verde malaquita (VM) y

Amarillo 5 (A5)

Para determinar la longitud de onda de VM-A5 se utilizó el método de espectrofotometría donde se realizaron diferentes lecturas, se realizó un barrido de 300nm a 800nm, utilizando las soluciones descritas en el apartado 3.3, primero se analizaron la soluciones puras, con los datos obtenidos se realizó una gráfica de “absorbancia vs longitud de onda”, en la que se leyeron los picos más altos correspondientes a la absorbancia de cada color, posteriormente se analizó la solución binaria y se comprobó que tenían la misma longitud de onda, sin importar que se encontrara en estado puro o mezclada con otro color, la longitud de onda no cambió, dando como resultado una longitud de onda de 620 para VM y 426 para el A5, estos datos se utilizaron para poder realizar la curva estándar de la solución binaria

3.5 Curva estándar para Verde Malaquita- Amarillo 5

Para poder realizar la curva estándar, primero se determinó la longitud de onda del VM y del A5 respectivamente descrito en el apartado 3.4.1.

Una vez determinada la longitud de onda, a través de espectrometría de UV/Vis utilizando barridos se analizaron las soluciones descritas en el apartado 3.3, se leyó el valor de la absorbancia, la cual se graficó vs la concentración dando lugar a la curva estándar donde se realizó una regresión lineal para obtener una ecuación, la cual es necesaria para calcular la concentración a través de interpolación con la absorbancia.

3.6 Cinética de adsorción

Se pusieron en contacto muestras de 10mg de material pirolizado con alícuotas de 10ml de la solución madre VM-A5 con concentración 20 mg/L a diferentes tiempos de contacto de 0, 5, 10, 20, 40, 80, 160, 320, 1280, 2560 min.

Transcurrido el tiempo de contacto se separaron las fases y se centrifugaron por 5 min, se determinó la concentración de los colorantes por medio de espectrometría de UV/Vis, cada prueba se realizó por triplicado.

3.7 Isotermas de adsorción

Utilizando las disoluciones preparadas previamente en el apartado 3.3.2, se pusieron en contacto 10 mL con 10 mg de material pirolizado a temperatura ambiente de 25°C por un periodo de 6 horas.

Tiempo definido a partir de la cinética de sorción, así mismo se midió el valor de pH antes y después del contacto de la solución con el material pirolizado, posteriormente se separaron las fases con una centrifuga y en la fase liquida se cuantificó la concentración

de los colorantes mediante barridos con espectrometría de UV/Vis, cada prueba se realizó por triplicado.

3.8 Preparación de columna

Se empacó 3 cm del material pirolizado en un mini-reactor con volumen de 5 mL por el cual se dejó pasar una solución 1:1 de VM-A5 con una concentración de 20 mg/L por 2 días por donde pasaron aproximadamente 125 mL, después del tiempo transcurrido se notó que la capacidad de sorción del material no se había saturado por lo que se duplicó la concentración a 40 mg/L por otros 2 días, igualmente sin notar diferencia, posteriormente la concentración pasó de 40 mg/L hasta 120 mg/L sin encontrar el punto de ruptura del material. Por lo que se decidió aumentar la concentración a 200 mg/L, dicha solución pasó por el lecho empacado un volumen de 100 mL durante 5 días, en donde se logró encontrar el punto de ruptura aproximadamente en los 85mL. Finalmente para poder encontrar el límite de operación y el punto de agotamiento se decidió aumentar la concentración a 400 mg/L donde se encontró el punto de ahorcamiento con un volumen de 30 ml en un lapso de 5 días suficientes para saturar el material pirolizado.

Capítulo 4

Discusión y

Resultados

CONTENIDO

4. Resultados

4.1. Resultados de caracterización del material pirolizado

4.1.1. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

4.1.2. Método de Brunauer–Emmet–Teller BET

4.2. Curva estándar de Verde Malaquita-Amarillo 5

4.3. Cinética de adsorción

4.3.1. Modelo de cinética

4.4. Isotherma de adsorción

4.4.1. Equilibrio de sorción

4.4.2. Modelo de isoterma

4.5. Comparación columna

4.5.1. Curva de carga

4.6. Conclusiones

4. Resultados

A continuación se presentan, describen y analizan los resultados sobre “evaluación de la capacidad de sorción de un material pirolizado en un sistema binario de VM-A5 en solución acuosa, obtenidos de acuerdo a la metodología descrita en el capítulo tres.

4.1 Resultados de caracterización de material pirolizado

Para determinar la estructura y morfología del material pirolizado se realizó un análisis de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), la cual nos describirá también su composición química. De igual manera se realizó una prueba para conocer el área superficial específica del MP, utilizando el método Brunauer–Emmet–Teller (BET) técnicas descritas en el apartado 3.2 respectivamente.

4.1.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB-SEM/EDS)

Como resultado de la microscopia electrónica de barrido se obtuvieron micrográficas con un aumento de 500X con esto se determinó la composición elemental del material. (Trujillo Reyes, 2012)

A través del análisis EDS se detectó una composición compleja del material pirolizado, ya que provenía de lodos residuales, se encontró que el material contenía: carbono (C) en mayor proporción comparado los demás elementos que también se presentaron, tales como aluminio (Al), calcio (Ca), azufre (S), silicio (Si), oxígeno (O) y otros metales. (Trujillo Reyes, 2012)

En la figura 13 se muestra una imagen en MEB del MP se puede observar la estructura y el tamaño de poro, con irregularidad en su superficie, pero con una gran cantidad de poros, se distinguen diámetros entre 20 μm - 30 μm en su mayoría con un diámetro de poro de 25 μm , por lo que podemos concluir que el material pirolizado es mesoporoso.

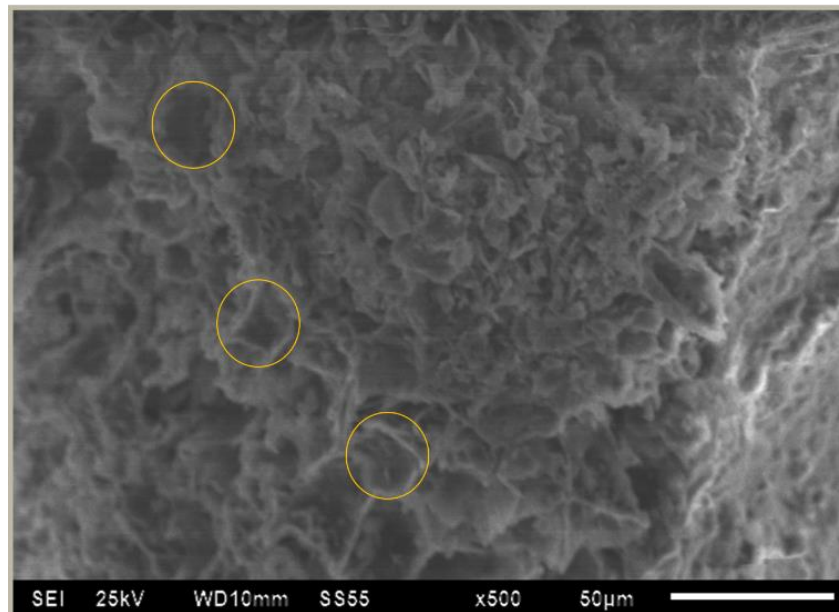


Figura 13. Imagen (MEB) de material pirolizado

4.1.2 Método de Brunauer–Emmet–Teller (BET)

Esta prueba se utilizó para conocer el área específica del MP. La figura 14 muestra los resultados obtenidos mediante el análisis de BET, encerrados en un recuadro se encuentra identificado: el área específica, el volumen de poro y el valor promedio de ancho de poro.

Se identificó una alta área específica, de **4.0089 m²/g** para el MP, de igual manera el volumen de poro se encuentra con un valor de **0.056204m³/g** y el valor promedio de ancho de poro **324.0592 Å**.

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.200761726: 4.0413 m²/g

BET Surface Area: 4.0089 m²/g

Langmuir Surface Area: 5.3752 m²/g

t-Plot Micropore Area: 2.9262 m²/g

t-Plot External Surface Area: 1.0826 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter: 6.407 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter: 18.5346 m²/g

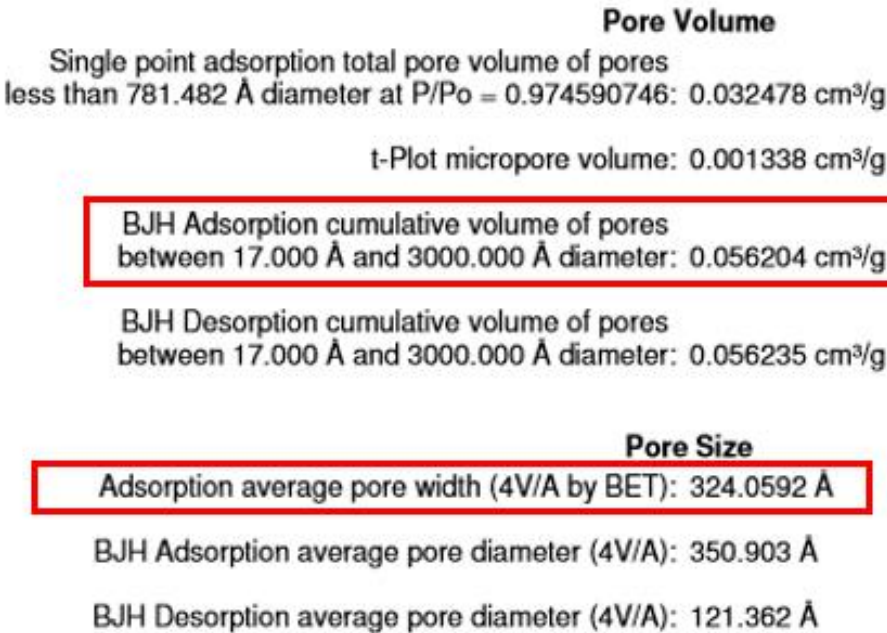


Figura 14. Resultados obtenidos

Tabla 10. Comparación de datos experimentales VS Carbón activado comercial

Material	Propiedad	Valor
MP Lab 14	Área específica	4.0089 m²/g
	Volumen de poro	0.056204 m³/g
CAC	Área específica	486.68 m²/g
	Volumen de poro	0.33 m³/g

(Suarez , Martinez , & Tascón , 2001)

En la tabla 10 se encuentra una comparación con los datos experimentales obtenidos vs un carbón activado comercial, donde se encontró que el área específica del material pirolizado y el volumen de poro son menores comparados con los valores encontrados del CAC, sin embargo esto no quiere decir que se encuentra en desventaja, ya que su naturaleza química y sus propiedades son características importantes que determinan la capacidad de sorción.

4.2 Curva estándar de Verde Malaquita-Amarillo 5

En la tabla 11 se puede observar una recopilación de los datos obtenidos por espectrofotometría UV/Vis a diferentes concentraciones.

La solución madre se mantuvo a 20°C con un valor de pH de 5.5 en la tabla 10 se presentan la relación de los datos obtenidos de 300nm a 800nm para determinar la longitud de onda de VM y de A5 respectivamente, se puede apreciar las absorbancias a diferentes concentraciones de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20ppm.

Para Amarillo 5 se observa resaltado con color amarillo que el valor de las absorbancias tiene un rango de 420-430nm siendo de 426 nm el valor más alto, para Verde Malaquita el valor máximo de las absorbancias se encuentra en un rango de 615-621nm con color verde se marca el valor máximo siendo 619 nm.

Tabla 11. Datos obtenidos a través de barridos para determinar la longitud de onda

Datos	Concentración									
	2ppm	4ppm	6ppm	8ppm	10ppm	12ppm	14ppm	16ppm	18ppm	20ppm
L./onda	Absorbancia									
300	-0.017	0.012	0.045	0.066	0.106	0.134	0.167	0.2	0.239	0.271
301	-0.019	0.011	0.043	0.065	0.104	0.132	0.165	0.199	0.238	0.27
302	-0.02	0.01	0.042	0.063	0.103	0.131	0.164	0.198	0.237	0.269
					2					
424	0.026	0.06	0.097	0.117	0.163	0.188	0.227	0.264	0.307	0.334
425	0.027	0.061	0.098	0.118	0.163	0.189	0.227	0.265	0.307	0.334
426	0.027	0.061	0.098	0.118	0.163	0.189	0.227	0.265	0.308	0.334
427	0.027	0.06	0.098	0.117	0.162	0.188	0.226	0.264	0.307	0.333
428	0.026	0.06	0.097	0.117	0.162	0.187	0.225	0.263	0.305	0.332
					2					
617	0.1	0.204	0.303	0.374	0.499	0.574	0.68	0.794	0.91	0.954
618	0.101	0.206	0.304	0.375	0.5	0.577	0.682	0.796	0.912	0.956
619	0.101	0.206	0.305	0.375	0.501	0.576	0.682	0.795	0.912	0.956
620	0.101	0.206	0.304	0.375	0.5	0.575	0.682	0.796	0.911	0.956
621	0.102	0.204	0.303	0.374	0.498	0.574	0.68	0.792	0.908	0.953

	λ									
799	0.002	0	0.003	0.001	0.003	0.003	0.005	0.007	0.008	0.007
800	0.001	0.001	0.004	0.002	0.004	0.004	0.006	0.007	0.009	0.008

A continuación se encuentra la Figura 15 que describe la representación gráfica de “absorbancia vs longitud de onda” obtenida a partir de los datos de la tabla 11 en la gráfica se puede apreciar el pico representativo para cada colorante en las diferentes concentraciones determinadas en el apartado 4.2. Se observa marcado con una línea recta de color amarillo a 426 nm para Amarillo 5 y de color verde en 619 nm para Verde Malaquita.

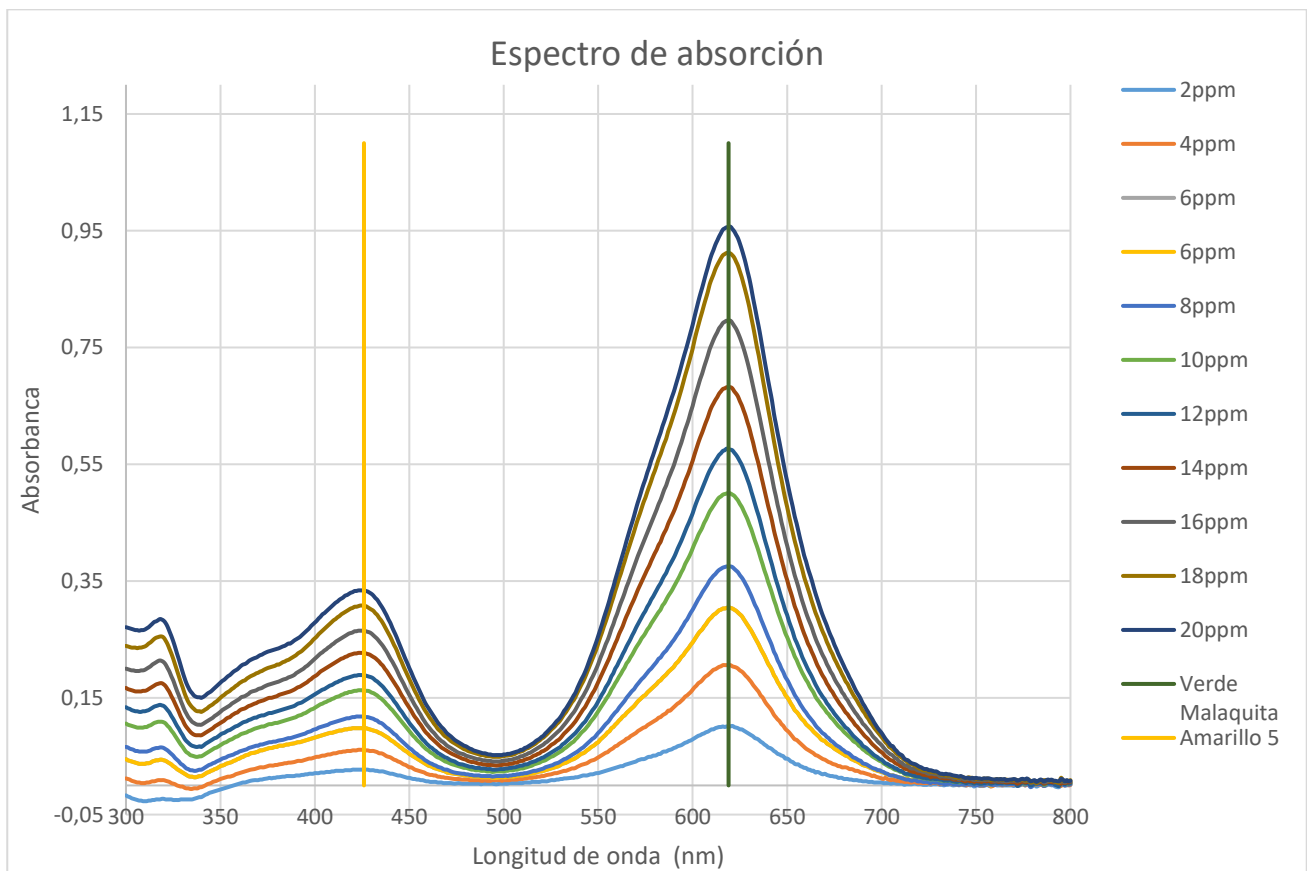


Figura 15. Datos obtenidos de las diferentes concentraciones a través de barridos y graficados para determinar la longitud de onda

En la tabla 12 se presentan los datos obtenidos por espectrofotometría UV/Vis del sistema binario VM-A5 a diferentes concentraciones de 0 - 20 ppm, para la realización de la curva estándar se utilizaron las longitudes de onda conseguidas experimentalmente 426 nm para Amarillo 5 y de 619 nm para Verde Malaquita, podemos observar que responde a un comportamiento lineal, ya que al aumentar la concentración, el valor de las absorbancias también crece.

Tabla 12. Datos para realizar Curva estándar

Datos	Verde Malaquita		Amarillo 5	
C (ppm)	Long/onda (nm)	Absorbancia	Long/onda (nm)	Absorbancia
0	619	0	426	0
2		0.101		0.027
4		0.206		0.061
6		0.305		0.098
8		0.375		0.118
10		0.501		0.163
12		0.576		0.189
14		0.682		0.227
16		0.795		0.265
18		0.912		0.307
20		0.956		0.334

Posteriormente para obtener la curva estándar se realizó una gráfica de “absorbancias vs concentración”, la figura 16 muestra que la tendencia es lineal con un coeficiente de (0.9977) para Verde Malaquita y Amarillo 5 (0.9963)

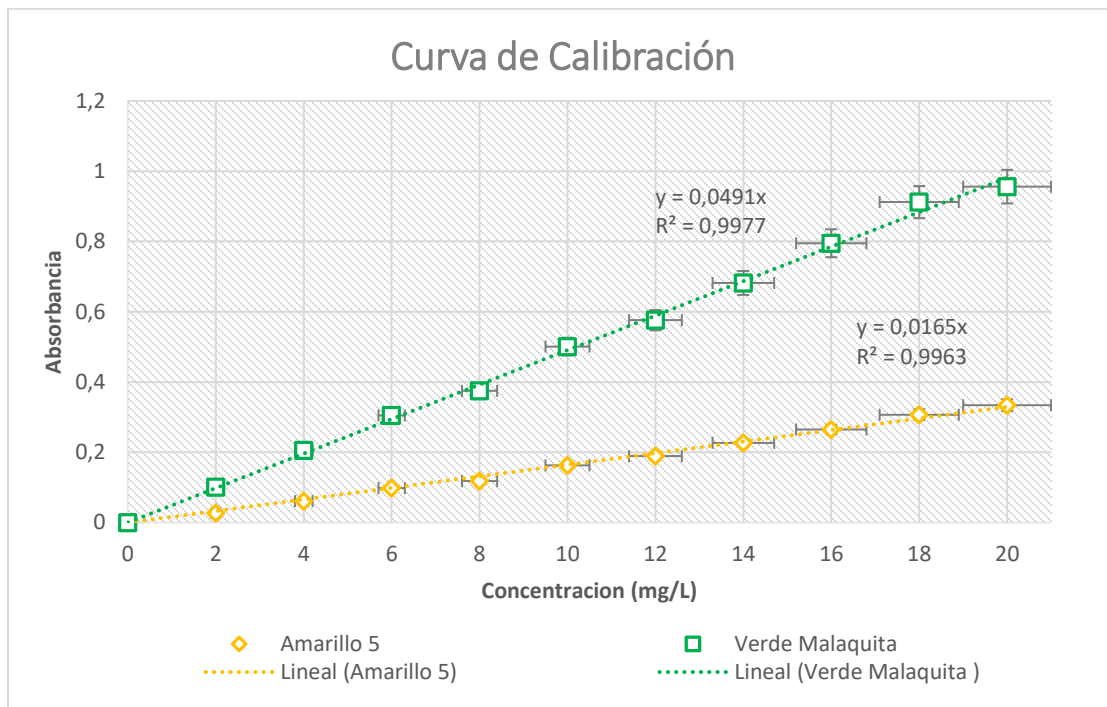


Figura 16. Curva estándar Verde Malaquita- Amarillo 5

4.3 Cinética de adsorción

A continuación, se presenta la tabla 13, muestra el promedio (ver Anexo A) de las pruebas realizadas por triplicado de la relación entre, el tiempo de contacto que es expuesto 10 mg del material pirolizado con una solución binaria de colorantes VM-A5 de concentración 20 mg/L, el tiempo de contacto va de 0, 5, 10, 20, 40, 80, 160, 320, 1280, 2560 min en un valor de pH de 5.5.

Tabla 13. Promedio de datos a los distintos tiempos de contacto

DATOS		Verde Malaquita	Amarillo 5
N°	T (min)	q_e prom (mg/g)	q_e prom (mg/g)
1	0	-0.8758	-1.6970
2	5	5.3632	2.9495
3	10	5.2749	2.8485
4	20	6.8364	3.9394
5	40	8.3435	5.2121
6	80	10.8961	6.9697
7	160	10.8622	8.0404
8	320	12.2403	8.4848
9	1280	15.2071	10.7273
10	2560	16.0353	10.1010

q_e : Cantidad de soluto adsorbido por cantidad de adsorbente, mg/g

En la tabla 13 se puede apreciar a simple vista que el Verde Malaquita alcanza su equilibrio entre los 80 – 160 min de exposición con el material pirolizado, sin embargo para el Amarillo 5 se prolonga el doble de tiempo debido a que lo consigue entre 160 – 320 min.

Con esta información se considera tomar entre 160 – 320 min como tiempo adecuado para que ambos componentes lleguen a su equilibrio.

La figura 17 define la representación gráfica, entre los diferentes tiempos que el material pirolizado es puesto en contacto con la solución binaria de colorantes VM-A5

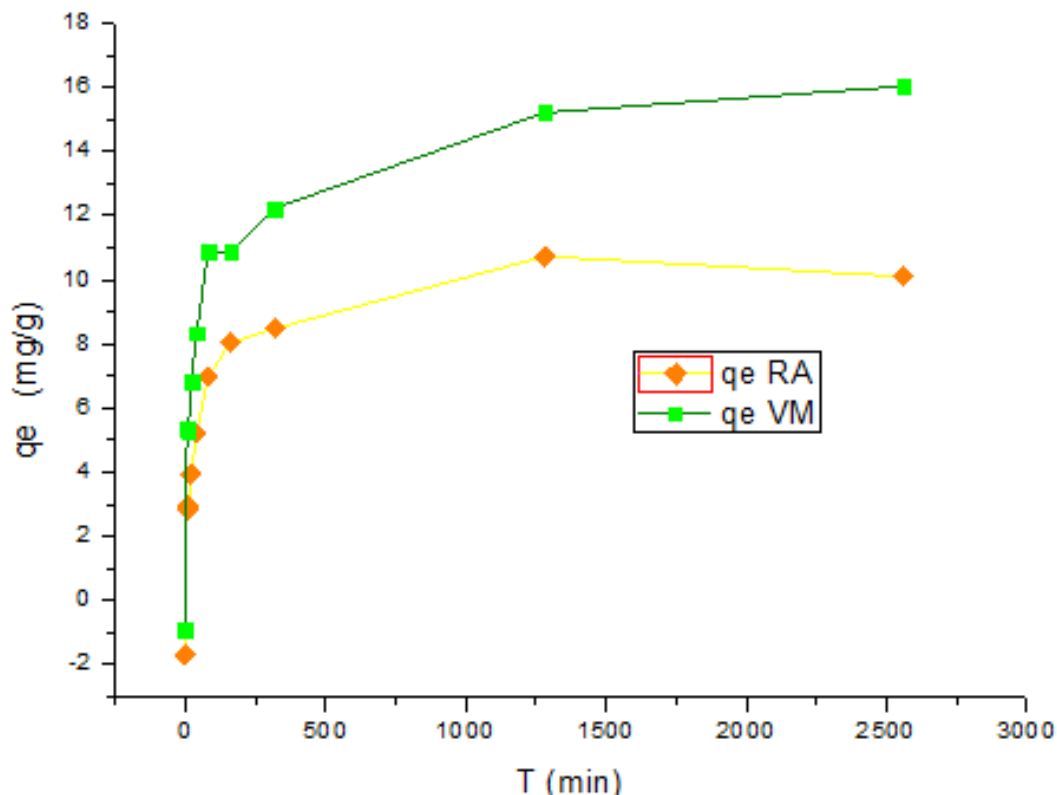


Figura 17. Cinéticas de adsorción de mezcla binaria Verde Malaquita-Amarillo 5

Evaluando los componentes, se aprecia que el Verde Malaquita tiene una mejor respuesta al material pirolizado, la estabilidad en la cinética de adsorción se localiza entre 80 – 160 min, de igual manera, se observa como la cantidad de soluto adsorbido por el adsorbente (q_e) es mayor, ya que elimina cerca del 55% del componente en 80 min aproximadamente cuando se observa la asistenta en la gráfica, y cerca del 80% después de 2560min.

Respecto al comportamiento del Amarillo 5 se observa una tendencia similar, donde a estabilidad en la cinética se alcanza con tiempos entre 160 – 320 min, mientras que la cantidad de soluto adsorbido por el adsorbente (q_e) se ve disminuida ya que elimina cerca del 42% del componente en 160 min y cerca del 53% después de 2560min.

Conforme a los resultados obtenidos del sistema binario, se evaluó la capacidad de sorción total del material pirolizado con la solución binaria de colorantes VM-A5 simultáneamente donde se nota que aumenta la sorción del Verde Malaquita pero disminuye la capacidad de sorción del Amarillo 5, se obtuvo que el material pirolizado tiene una remoción total de 96% de los componentes en rango de 160 – 320 min.

4.3.1 Modelo de cinética

Los datos obtenidos experimentalmente en la cinética de adsorción se ajustaron a diferentes modelos matemáticos descritos en el capítulo dos (Lagergren, Elovich y Ho & McKay), se ocupó el software **SimulArd 1.0** (ver anexo B) para calcular las constantes de los modelos, estos valores se observan en la tabla 14, para las gráficas se ocuparon las obtenidas con el programa **OriginPro017**.

Tabla 14. Constantes cinéticas del material pirolizado para la mezcla binaria

Datos		Modelos cinéticos							
Material	Lagergren			Elovich			Ho & McKay		
	q_e (mg/g)	K_L (h ⁻¹)	r^2	a (mg/g)	b (mg/g)	r^2	q_e (mg/g)	K (h ⁻¹)	r^2
Verde Malaquita	16.03	0.02	0.8837	4.7383	0.5414	0.9806	17.1064	0.016	0.9984
Amarillo 5	10.7	0.0009	0.7617	1.7194	0.7273	0.9572	11.7239	0.034	0.9971

Para Verde Malaquita como para Amarillo 5 se puede observar como el modelo de Lagergren presenta el bajo coeficiente de correlación (r^2) conforme a los datos experimentales, sin embargo en las capacidades de sorción (q_e) presentan el segundo valor más alto de los tres modelos, por lo que tiene una mejor respuesta de adsorbibilidad de la solución binaria, mientras que la constante cinética (K_L) o velocidad de adsorción es mucho menor para el A5 esto se asume por el tamaño de la molécula esta tiene a adsorberse y desorberse.

El modelo Elovich presenta mejores coeficientes de correlación (r^2) siendo el Verde Malaquita el de mejor ajuste (r^2), para los valores de (a mg/g) constante de sorción y (b mg/g) constante de desorción, se encuentra que para ambos componentes la constante de sorción (a mg/g) muestra valores más altos conforme a la constante de desorción (b mg/g), comprobando que el Verde Malaquita responde mejor al material pirolizado, siendo adsorbido en mayor cantidad respecto al Amarillo 5, de igual manera se demuestra analíticamente que el Amarillo 5 tiene a adsorberse y desorberse, ya que el valor de la constante de desorción (b mg/g) es mayor comparado con el Verde Malaquita.

Por ultimo encontramos como el modelo Ho & McKay presenta los mejores resultados en las capacidades de sorción (q_e) sobre pasando al modelo Lagergren, se demuestra que el Verde Malaquita responde mejor al material pirolizado conforme al Amarillo 5, presenta también los valores más altos en el coeficientes de correlación (r^2), obteniendo el mejor ajuste de los tres modelos en ambos componentes.

En conclusión, aunque con el modelo Elovich se tiene un buen ajuste, el material pirolizado tiene un mejor ajuste con el modelo Ho & McKay, podemos indicar que se lleva a cabo una buena adsorción química y que la eliminación de contaminantes presentes en la solución binaria de colorantes Verde Malaquita-Amarillo 5 es satisfactoria.

La figura 15 y 16 muestran gráficamente las cinéticas de sorción de Verde Malaquita y Amarillo 5 respectivamente, también se puede observar cómo se ajustan los modelos cinéticos a los valores experimentales obtenidos.

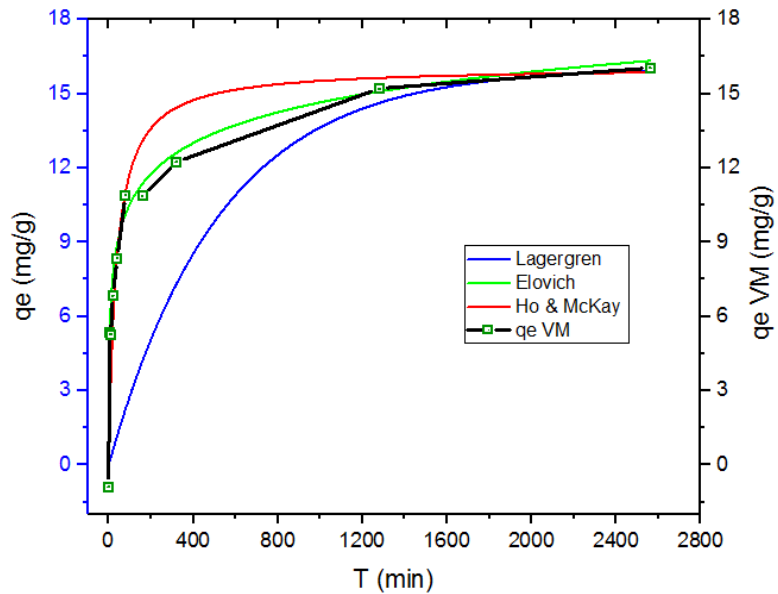


Figura 18. Ajuste de los modelos cinéticos Lagergren, Elovich y Ho&Mckay para Verde Malaquita

En la figura 18 y 19 se puede apreciar con mejor claridad como el modelo cinético Lagergren no presenta un buen ajuste, comparado con los modelos Elovich y Ho & McKay

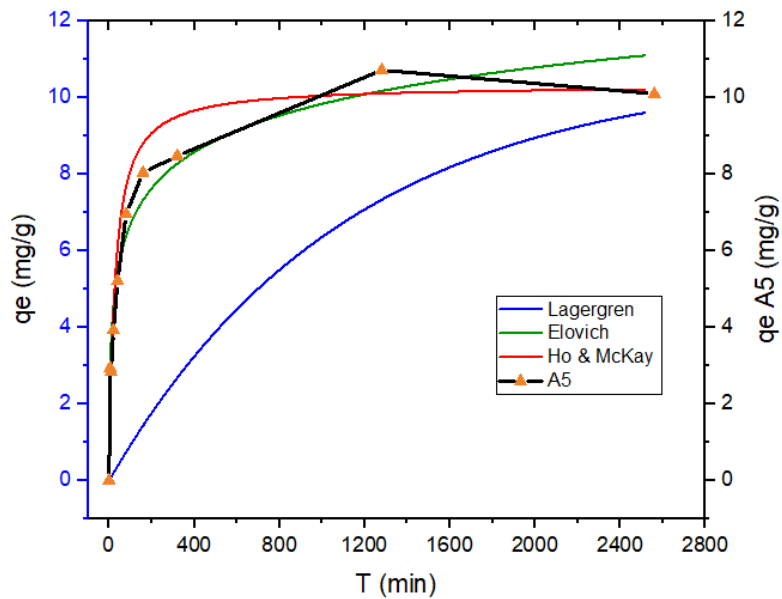


Figura 19. Ajuste de los modelos cinéticos Lagergren, Elovich y Ho&Mckay para Amarillo5

4.4 Isotherma de adsorción

A continuación, se presenta la tabla 15 que muestra el promedio (ver Anexo C) de las pruebas realizadas por triplicado de la relación entre, q_e vs C_e , que representa la cantidad de adsorbato adsorbido por peso unitario de adsorbente (mg/g) y la concentración al equilibrio en la solución (mg/L) respectivamente, el tiempo de contacto estuvo definido por la cinética de reacción a temperatura ambiente de 25°C. También se puede observar el % remoción promedio.

Tabla 15. Promedio de datos a las diferentes concentraciones

Datos	Amarillo 5			Verde Malaquita		
PPM	Ce prom (mg/L)	qe prom (mg/g)	% remoción	Ce prom (mg/L)	qe prom (mg/g)	% remoción
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	1.0000	1.0000	50.0000	0.4235	1.5765	78.8250
4	1.3330	2.6670	66.6751	0.5704	3.4296	85.7394
6	2.1185	3.8815	64.6914	0.8355	5.1645	86.0753
8	2.4249	5.5751	69.6886	1.1197	6.8803	86.0036
10	3.2697	6.7303	67.3030	1.7115	8.2885	82.8853
12	4.2431	7.7569	64.6409	2.7080	9.2920	77.4336
14	4.7273	9.2727	66.2338	2.8717	11.1283	79.4879
16	5.2104	10.7896	67.4348	3.3612	12.6388	78.9927
18	6.6047	11.3953	63.3071	4.3793	13.6207	75.6707
20	9.5152	10.4848	52.4242	6.9314	13.0686	65.3428
40	22.1212	17.8788	44.6970	17.5696	22.4304	56.0760
60	33.6364	26.3636	43.9394	25.6483	34.3517	57.2528
80	39.6970	40.3030	50.3788	27.2030	52.7970	65.9963
100	55.2323	44.7677	44.7677	36.6191	63.3809	63.3809

q_e : Cantidad de soluto adsorbido por cantidad de adsorbente, (mg/g)

C_e : Concentración al equilibrio en la solución (mg/L)

4.4.1 Equilibrio de sorción

De acuerdo al comportamiento que se observa en la figura 20, podemos descartar al modelo de Langmuir para el ajuste de los datos experimentales de VM-A5, ya que este generalmente, tiende a una curva con un tramo inicial de pendiente, que se aproxima gradualmente a una asíntota paralela al eje de las abscisas. (Colin-Cruz, 2012), mientras que nuestros datos responden ligeramente a adsorción en multicapas, lo que puede predecir un mejor ajuste al modelo de Freundlich.

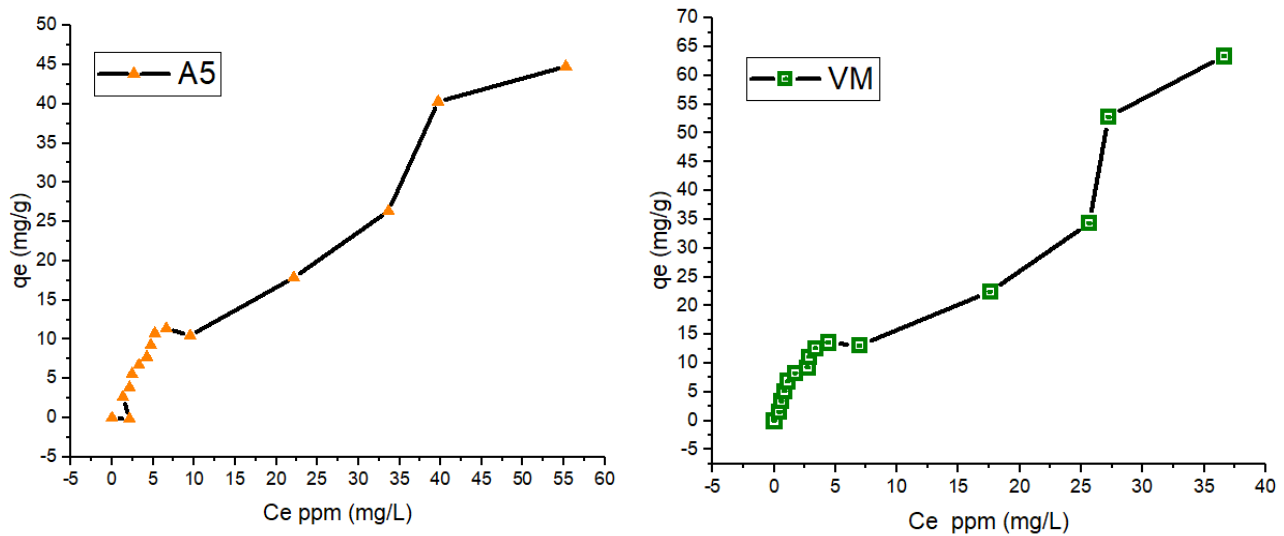


Figura 20. Equilibrio de adsorción de las cenizas de lodos residuales para A5 y VM

En la tabla 15 se observar también la cantidad máxima de soluto absorbida por el material pirolítico, donde el VM tiene mejor respuesta ya que tiene un valor más alto en un menor tiempo, lo que se puede apreciar detalladamente en la figura 17, se obtuvo un porcentaje de remoción de 63.3809%, mucho mayor comparado con A5 fue de 44,7677%

4.4.2 Modelo de isoterma

Para evaluar la eficiencia de remoción del material pirolizado se elaboraron las isotermas de la mezcla acuosa de VM-A5, las cuales se ajustaron a los modelos descritos en el capítulo dos apartado 2.4 (Langmuir, Freundlich) se ocupó el software **SimulArd 1.0** para calcular las constantes de los modelos (ver anexo C), las gráficas por otro lado se obtuvieron a través del programa **OriginPro017**.

Tabla 16. Parámetros obtenidos de las isotermas para VM-A5 adsorbido en el MP

Datos		Modelos cinéticos				
Material	Langmuir			Freundlich		
	q_0 (mg/g)	b (L/mg)	r^2	K_f (mg/g)	n (L/mg)	r^2
Verde Malaquita	115.2454	0.0402	0.8975	4.8131	1.5015	0.9375
Amarillo 5	30.9992	0.0414	0.8442	2.1576	1.2909	0.9196

En la tabla 16 se puede apreciar como el modelo de Langmuir presenta un bajo coeficiente de correlación (r^2) y un bajo coeficiente de sorción (b), sin embargo presenta un valor mucho más alto para la Constante de equilibrio (q_0) lo que indica una mejor capacidad de adsorción comparado con el modelo de Freundlich.

El modelo de Freundlich presenta mejores valores para el coeficiente de correlación (r^2) y el coeficiente de sorción (n), se aprecia también que el VM tiene un valor superior para la constante de equilibrio lo que indica tener una mejor capacidad de adsorción del colorante comparado con el A5, se aprecia una alta correlación de los resultados experimentales deduciendo que este modelo tiene más posibilidades de ser el representativo para explicar el mecanismo de adsorción de la mezcla VM-A5.

La figura 21 y 22 muestran gráficamente las isothermas Langmuir y Freundlich para Verde Malaquita y Amarillo 5 respectivamente, en estas se puede observar que se graficó la Cantidad de adsorbato adsorbido por peso unitario de adsorbente (q_e) y la Concentración al equilibrio en la solución (C_e) de los valores experimentales y los teóricos para los modelos descritos en el apartado 2.4, de igual manera se puede observar que modelo se ajusta mejor a los valores experimentales.

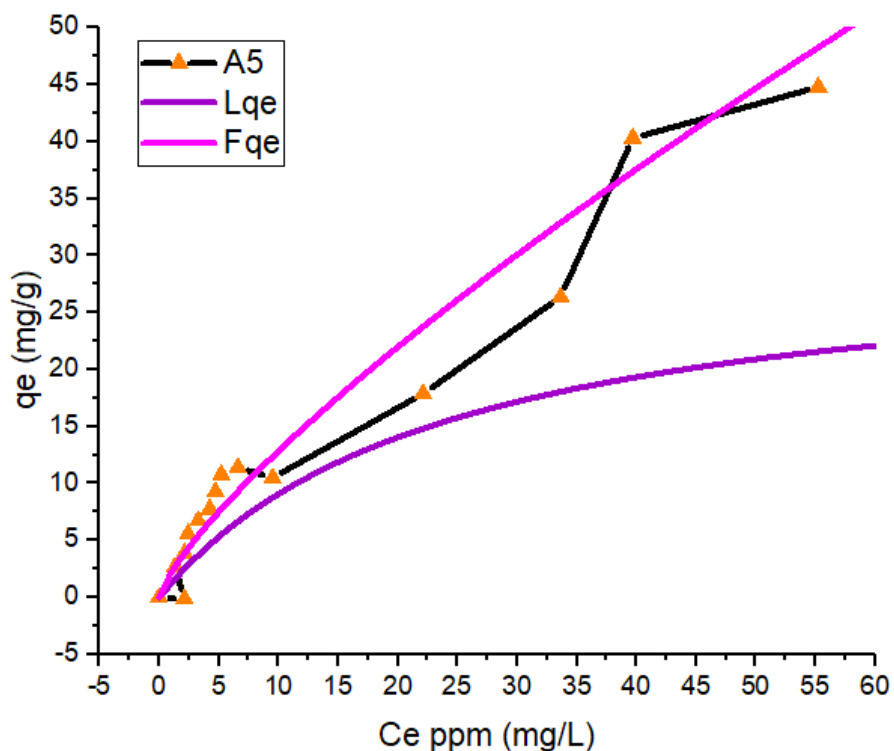


Figura 21. Isothermas Langmuir y Freundlich para A5.

Se puede apreciar en las figuras 21 y 22 que el modelo de Freundlich tiene un mejor ajuste para VM y para A5, lo que nos ayuda a deducir que este modelo describe el comportamiento de nuestra solución binaria de colorantes.

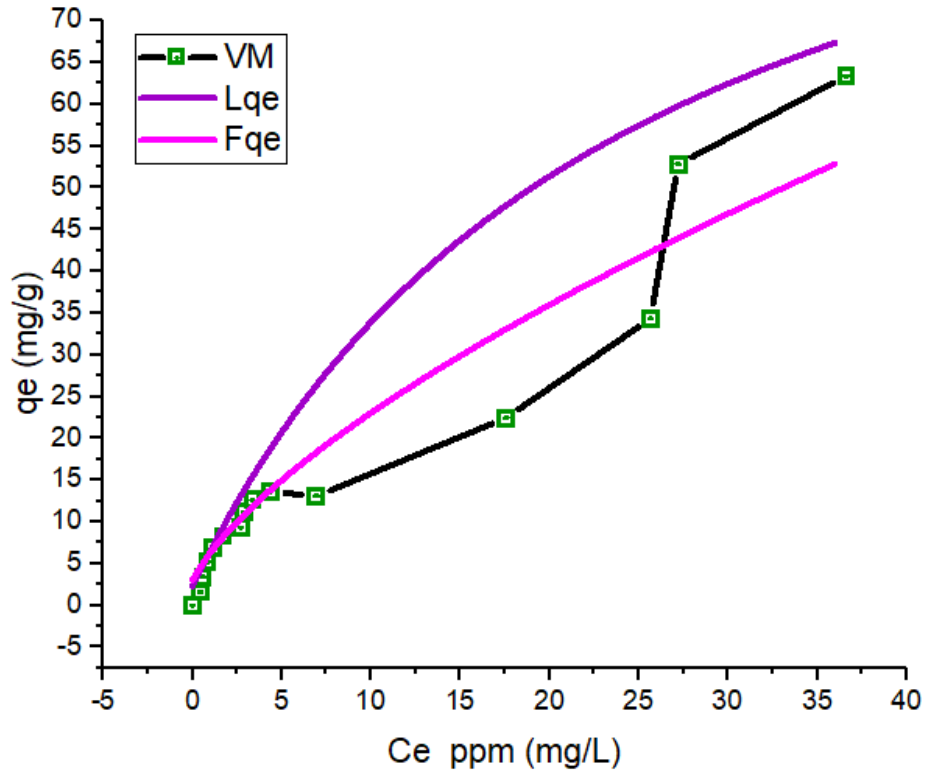


Figura 22. Isothermas Langmuir y Freundlich para VM

4.5 Comparación columna

La finalidad de este estudio es para determinar si los efectos hidrodinámicos tienen influencia sobre la sorción de los contaminantes de la solución binaria de colorantes, como se describió en el capítulo 2 apartado 2.5, Los datos que se requieren para la curva de carga se obtienen haciendo pasar un flujo constante de la solución binaria de contaminantes de concentración conocida (C_0) a través de la columna con el material pirolizado, Se tomaron muestras a diferentes volúmenes obteniendo las concentraciones respectivas del efluente de la columna (C_e). Los porcentajes de eliminación dependen fundamentalmente del tiempo de contacto entre el agua residual y el material sorbente.

4.5.1 Curva de carga

En la tabla 17 se muestran los datos experimentales que se obtuvieron, se puede observar la concentración (mg/L) que se manejó durante el proceso experimental, el tiempo transcurrido en días y en horas (h), el volumen que pasó a través del material pirolizado y la concentración del efluente para (mg/L) A5 y VM, respectivamente, la figura 20 define la representación gráfica, del tiempo transcurrido en horas (h) vs la concentración del efluente de la solución binaria de colorantes VM-A5.

En la tabla 17 se puede observar marcado resaltado con verde el punto de quiebre para VERDE MALAQUITA el cual se encontró después de 132 h con una concentración de 200 mg/L, a esa concentración se encontró también el punto de quiebre para AMARILLO 5 resaltado con amarillo se observa después de 180 h por lo que se puede deducir que el punto de saturación del material es entre 7 - 8 mg/L

Tabla 17. Datos a los distintos tiempos de contacto de la solución acuosa de contaminantes VM-A5

[] mg/L	Días	Tiempo (h)	Volumen (mL)	Concentración efluente RA (mg/L)	Concentración efluente (VM) (mg/L)
20 mg/L	0	0	0	0.0241	0.0121
	0.5	12	33.2	0.0528	0.0431
	1	24	31.5	0.0883	0.0653
	1.5	36	30.6	0.1721	0.0749
	2	48	30.1	0.1923	0.0932
40 mg/L	2.5	60	29.6	0.2034	0.1394
	3	72	27.2	0.541	0.1743
	3.5	84	24.7	0.798	0.2631
	4	96	20.8	0.927	0.5342
200 mg/L	4.5	108	13.2	1.587	1.3423
	5	120	12.8	2.215	3.7340
	5.5	132	11.5	2.764	7.9341
	6	144	11.2	2.976	15.4912
	6.5	156	9.9	3.741	25.2313
	7	168	9.7	5.123	33.2830
	7.5	180	8.6	7.918	37.1930
	8	192	8.3	18.223	37.3830
	8.5	204	7.9	29.453	37.4231
	9	216	7.3	42.821	37.8745
400 mg/L	9.5	228	5	52.121	37.8820
	10	240	4.8	53.312	38.2110
	10.5	252	4.2	54.665	38.3754
	11	264	4	54.754	38.3942
	11.5	276	3.8	55.864	38.5821
	12	288	3.7	55.964	38.6921
	12.5	300	3.3	57.341	38.9213
	13	312	3.1	57.476	38.9241
	13.5	324	2.7	57.585	38.9352
	14	336	2.2	57.831	38.9745
	14.5	348	2.1	57.941	38.9784
	15	360	2	58.213	38.9942

En la tabla 17 se identifica también el punto de agotamiento para VM el cual se encuentra resaltado con verde después de 168 h a la misma concentración del punto de ruptura de 200 mg/L, sin embargo para A5 se tuvo que aumentar la concentración para encontrar el punto de agotamiento el cual se identificó a 228 h con una concentración de 400 mg/L.

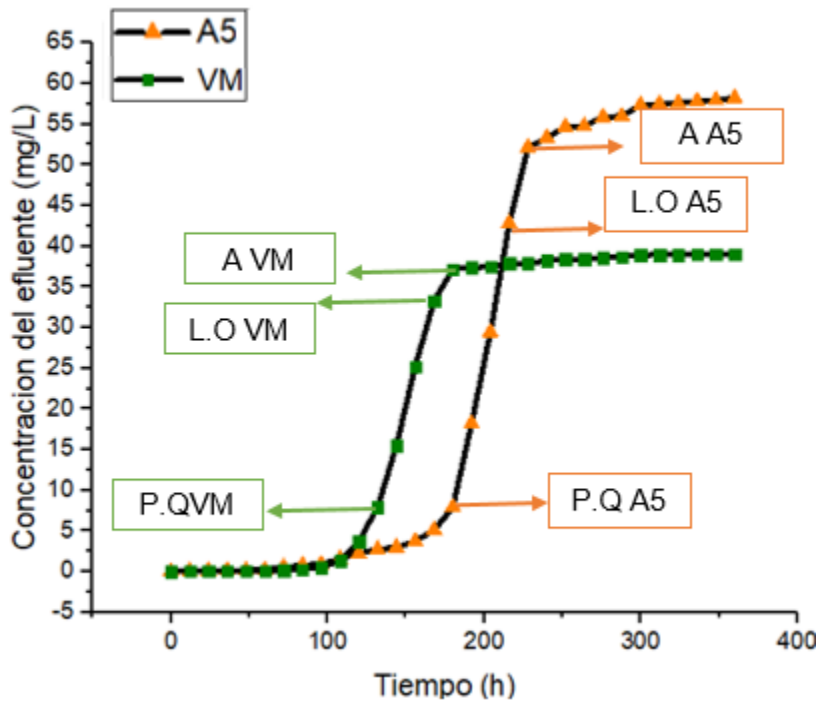


Figura 23. Curva de carga de mezcla binaria VM-A5

La figura 23 se identifica con una flecha el punto de quiebre (P.Q) para VM y A5, se puede observar el límite de operación (L.O) el cual cuenta con un valor entre 25-30 mg/L para VM, mientras que para A5 el (L.O) radica entre 42-50 mg/L, posteriormente se identifica el punto de agotamiento (A) que es donde concentración del efluente llega al equilibrio.

4.6 Conclusiones

- Al caracterizar el material pirolizado por BET se identificó área superficial específica de 4.0089 m²/g para el MP, el volumen de poro con un valor de 0.056204m³/g y el valor promedio de ancho de poro 324.0592 Å. Se determinó que debido al promedio de sus poros con valor promedio de 25 µm es un material mesoporoso. A través del análisis EDS se detectó una composición compleja del material pirolizado, ya que provenía de lodos residuales, se encontró que el material contenía: carbono (C) en mayor proporción comparado los demás elementos que también se presentaron, tales como aluminio (Al), calcio (Ca), azufre (S), silicio (Si), oxígeno (O) y otros metales.
- En el espectro de absorción se detectó la longitud de onda óptima ($\lambda_{\text{Máx.}}$) para VM con un valor de 619 nm y para A5 de 426 nm con los que se realizó la curva estándar para las concentración de 2-20 ppm en las que el coeficiente de correlación para VM fue de (0.9977) y paraAmarillo 5 (0.9963) lo que denota una tendencia lineal.
- Para la cinética se encontró que el modelo matemático con mejor ajuste fue el modelo de Ho&McKay con un coeficiente de correlación de 0.9984 para VM y 0.9971 para A5 esto quiere decir que el material tiene una superficie heterogénea y la remoción de contaminantes se lleva a cabo mediante una quimisorción, para la isoterma el modelo matemático de mejor ajuste es el Freundlich con un coeficiente de correlación de 0.9375 para VM y 0.9196 para A5 lo que significa que no hay un recubrimiento limite y existe la tendencia de adsorción por multicapas, también se encontró el %Máx. de remoción para A5 fue de 44.76% mientras que para VM el porcentaje de remoción fue de 63.38%

- Al comparar la capacidad de sorción del material vs la columna empacada se encontraron los siguientes resultados: el punto de quiebre para ambos colorantes es el mismo con un valor entre 25-30 ppm, límite de operación para VM se encontró en un rango de 35-40 ppm mientras que para el A5 se encuentra entre 45-50 ppm, lo que indica que el Amarillo 5 se absorbe mejor que el VM, el agotamiento para VM yace entre 42-50 ppm mientras que para el A5 se encontró entre 55-60 ppm, se llegó a la conclusión la manera en que los contaminantes entran en contacto con el material pirolizado no afectan en su capacidad de sorción.

Bibliografía

1. Al- Qodah. (2000). Adsorption of Dyes Using Shale Oil Ash, Water. *Water Research*, pp 4295 -4303.
2. Arenas , I., & Lopez , J. (2004). *MÉTODOS DE LABORATORIO*. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Biotecnología. Cuernavaca : Instituto de Biotecnología.
3. Bagreev, A., Bandosz, T., & Locke, D. (2001). Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludgederived fertilizer carbon. *Carbon*, 39, pp 1971.1979.
4. Barrera, C. (2014). Contaminación del Agua. En C. E. Barrera Diaz, *Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales* (pág. 281). Toluca: Reverté. Recuperado el 25 de mayo de 2016
5. Barrón, V. (2002). "Estudio comparativo entre cenizas de lodos residuales, biomasa y carbón para remover el sistema Pb-Cr en solución acuosa". *Tesis de Licenciatura IQ*. (UAEMéx, Ed.) Toluca, México, México: Facultad de Química. Recuperado el 13 de marzo de 2016
6. Basker, A., Syed, S., & Kalaiselvi , D. (2014). Basker A. Syed S., Kalaiselvi D.(2014) " Process optimization studies of malachite green dye adsorption onto areka husk carbon usiProcess opimization studies of malachite green dye adsorption onto arenka husk carbon using response factorial design. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Reseach*, 6, pp 825.833.
7. Castañeda, J. (2015). *SISTEMA ELECTROCOAGULACIÓN- SORCIÓN EN CONTINUO PARA REMOCIÓN DE COLORANTES, VERDE MALAQUITA Y REMAZOL AMARILLO EN SOLUCIÓN ACUOSA*. toluca: Facultad de Química (tesis de maestria).
8. Castells , X., & Velo, E. (2012). La pirolisis. En *Tratamiento y valorizacion energética de residuos* (págs. pp 478-479).

9. Colin-Cruz, A. (2012). Remoción binaria de tricloroetileno y remazol amarillo por adsorción. En *remazol amarillo* (pág. pp 6). Toluca, Mexico: Academica Española.
10. Comisión Nacional de Agua. (11 de JUNIO de 2013). *Manual de sistemas de tratamiento de aguas residuales utilizados en Japón. (2013)*. Obtenido de <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/SGAPDS-3-13.pdf>
11. Fair, Geyer, & Yokun. (1992). *Abastecimiento y Remoción de Aguas Residuales (Tomo I)*. México: Limusa.
12. Fernandez, G. (1997). Chlorophenol and phenol contaminated water treatment in biological fluidized beds. *Leeson A Aleman BC*, pp 273-278.
13. Frank, V. (2003). Activated Carbon as an Electron Acceptor and Redox Mediator during the Anaerobic Biotransformation of Azo Dyes. *Environmental Science & Technology*, 37, pp 402-408.
14. Guivarch, E., Trevin, S., Liate, C., & Oturan, M. (2003). Degradation of azo dyes in water by electro-Fenton process. *Environmental Chemical Letters*, 1: 38-44, 2003.
15. Gupta, V., Kumar, A., Salet, T., & Barakat, M. (2013). Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes. *A review. Adv. Colloid Interface Sci*, pp 193–194, 24–34.
16. Gutierrez, E. (2006). Sorción. *REMOCIÓN DE Cd-Pb EN UN SISTEMA ACUOSO EMPLEANDO UNA COLUMNA EMPACADA CON CENIZAS PROVENIENTES DE LODOS RESIDUALES*. Toluca México: Facultad de Química Tesis de Maestría.
17. Hernandez, L. (2003). *Síntesis y caracterización de compuestos orgánicos y polímeros, para aplicación en fotónica*. México, D.F: UNAM. Recuperado el Tesis de Doctorado, Instituto de Investigaciones en Materiales
18. Khan, A., & Husain, Q. (2007). Decolorization and removal of textile and non-textile dyes from polluted wastewater and dyeing effluent by using potato (*Solanum tuberosum*) soluble and immobilized polyphenol oxidase. *Bioresource Technology*, 98(5), 1012-1019., pp 1012-1019.
19. Kirk, R., & Othmer, D. (1992). *Enciclopedia de Tecnología Química*. México: UTEHA.
20. Manahan, S. (2006). *Introducción a la química ambiental*. (I. Leyva, Trad.) México, D.F: Reverté. Recuperado el 26 de abril de 2016, de

https://books.google.com.mx/books/about/Introducci%C3%B3n_a_la_qu%C3%ADmica_ambiental.html?id=5NR8DIk1n68C

21. Manjanathaa, Sheltona, & Bishop. (2003). Analysis of mutations and bone marrow micronuclei in Big Blue® rats fed leucomalachite green. *Elsevier*, pp 5-18.
22. Maron , S., & Putton, C. (1969). *Principles of physical Chemistry*. USA: The Mac Millan Company.
23. Maron, S., & Putton, C. (1988). *Fundamentos de fisicoquímica* . Mexico: Limussa .
24. Marrujo, H., Valencia, D., & Zubia, E. (2014). Técnica BET para tamaño de partícula. *Técnicas de análisis*. Chihuahua: Instituto Tecnológico de Chihuahua, Ingeniería de Materiales .
25. Mathialagan, T., & Viraraghavan, T. (2003). Adsorption of cadmium from aqueous solutions by vermiculite. *separatios and technology*, pp 57-76.
26. Metcalf, & Eddy. (2003). *Wastewater Engineering treatment and reuse*, . USA : Ms. Graw Hill. Inc .
27. Olesen, P. (2007). Risk Assessment of Malachite Green in Food. *Nacional Food Institute*, pp 6-12-29.
28. Olsen, E. (1990). Espectroscopia Ultravioleta Visible . En *Métodos ópticos de Análisis* (illustrated ed., pág. PP 95). Barcelona , España : REVERTE.
29. Ozbay, N., & Yargic, A. (2015). Factorial experimental design Yellow 5 dye sorption using apple pulp/apple pulp carbon–titanium dioxide co-sorbent. *J. Cleaner Prod*, pp 333-343.
30. Ramalho. (1996). *Aguas residuales*. México: Reverté, S.A.
31. Ramalho, R. (2003). Tratamiento de agua residuales. Madrid España: Editorial Reverté S.A., España.
32. Ramirez, D. (2002). Isotermas de adsorción en cenizas provenientes de lodos residuales utilizando como adsorbatos Cr (VI) y azul de Metileno. Toluca: Tesis de Lic. Ingeniería Química,.
33. Rico, A., Pérez, R., & Castellanos, M. (2008). ¿Cómo debe ser el agua apta para el consumo humano? En *Química I* (pág. 98). México, DF: UNAM, Colegio de Ciencias y Humanidades. Recuperado el 13 de marzo de 2016, de

- <https://books.google.com.mx/books?id=QrwbFieMG04C&printsec=frontcover#v=onepage&q&f=false>
34. Sanz, A. (2006). *Escuela de Ingenierías Industriales*. Recuperado el 13 de mayo de 2016, de Química Orgánica Industrial: <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-11.php>
 35. Seader, J., & Ernest, J. (1998). *Separation Process Principles*. New York: John Wiley sons, Inc.
 36. Sing, K., Everett, R., & Moscou, R. (1985). *Pure applications of chemistry*. Elsevier, pp 57.
 37. Skoog, D., West, D., & Holler, F. (2015). *Fundamentos de Química Analítica* (9 ed ed.). España: Courage Learning.
 38. Slejko, F. (1985). *Adsorption Technology: a step-by-step, Approach to Process Evaluation and Application*. USA: Marcel Dekker, Inc.
 39. Srivastava, S., & Sinha, R. (2004). Toxicological effects of malachite Green . *Elsevier*, pp319-329.
 40. Suarez, F., Martinez, A., & Tascón, J. (2001). Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp. *Carbon*, 1103-1116.
 41. Sutherland, J., & Adams, C. (2004). Treatment of MTBE by air stripping, carbon adsorption, and advanced oxidation: technical and economic comparison for five groundwaters. *Water Research*, Vol. 38(Nº 193), pp 205.
 42. Takeda, S., Kanda A, Yamane, M., Shibutani Y, & Wakida, S. (2001). Analysis of colored wastewater and related reactive dyes by micellar electrokinetic chromatography. *Analytical Sciences*, 1319-1321.
 43. Tay, J., & Chen, X. (2001). Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk. *Chemosphere*, pp 45-51.
 44. Tilley, R. (2000). *Colour and the optical properties of materials*. England: Wiley Interscience.
 45. Torres, P. (2007). *Regeneración de zeolita modificada y material carbonoso después de su saturación con un colorante azoico tóxico*. Toluca México: Facultad de Química, Tesis de maestría UAEM.

46. Torres-Perez, J., Solache- Rios , M., & Colin-Cruz, A. (2008). Sorption and desorption of dye yellow 5 onto a mexican surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff and a carbonaceous material from pyrolysis of sewage sludge. . *Water Air Soil Pollut*, PP 303-313.
47. Trujillo Reyes, J. (2012). *REMOCIÓN DE COLORANTES DE SOLUCIONES ACUOSAS UTILIZANDO SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS DE Fe-Cu Y DE Fe-Ni SOPORTADOS EN UN MATERIAL CARBONOSO PROVENIENTE DE LODOS RESIDUALES Tesis de doctorado*. Toluca: Facultad de Química.
48. Visit-México. (2016). Obtenido de Visit mexico: <http://beta.visitmexico.com/es/actividades/contempla-las-manos-que-tejen-en-zinacantan>
49. Walter, J., & Weber , J. (1985). Adsorption theory, concepts and models: in Adsorption Technology . *A step by-step approach to process evaluation an application*.
50. Witten, K., & Galey, K. (1991). *Química General*. Mexico: Mc GRaw Hill.
51. Wong, Y., & Yu, j. (2009). Laccase-catalyzed decolorization of synthetic dyes. *El Sevier Science*, pp 3512-35-20.
52. Zang, W. (2010). Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview,. *Nanoparticle Research*, pp 5; 323-332, 2003.
53. Zodi, S., Merzouki, O., Lopicque, J., & Leclerc , P. (2013). Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor. *Separation and purification Technology*, pp 215-222.

Anexos

Anexo A Datos experimentales para la Cinética

Datos	
Concentración inicial Ci [] ppm	20
Volumen (L)	0,01
masa (g)	0,01

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) * V}{m}$$

En las Tablas 18,19,y 20 se presentan los datos obtenidos de la lectura por espectrofotometría UV/Vis para cada colorante, su absorbancia, la concentración al final del tiempo de contacto T (min) y la qe: Cantidad de soluto adsorbido por cantidad de adsorbente, mg/g, esta se calculó con la fórmula que se muestra al principio del apartado, donde la diferencia de la concentración inicial (Ci) y la concentración final (Cf) multiplicada por el volumen (V) de la mezcla de colorantes VM-A5 se divide entre la masa del MP da como resultado qe, para analizar los valores obtenidos se realizó un promedio, representado en el apartado 4.3.

Tabla 18. Datos para la realización de promedios a los distintos tiempos de contacto Primera corrida

Primera Corrida						
T (min)	Amarillo 5			Verde Malaquita		
	Abs	Cf [] ppm	qe	Abs	Cf [] ppm	qe
0	0.358	21.697	-1.697	1.025	20.876	-0.876
5	0.289	17.515	2.485	0.716	14.582	5.418
10	0.283	17.152	2.848	0.687	13.992	6.008
20	0.259	15.697	4.303	0.638	12.994	7.006
40	0.226	13.697	6.303	0.513	10.448	9.552
80	0.215	13.030	6.970	0.447	9.104	10.896
160	0.187	11.333	8.667	0.441	8.982	11.018
320	0.173	10.485	9.515	0.363	7.393	12.607
1280	0.139	8.424	11.576	0.156	3.177	16.823
2560	0.164	9.939	10.061	0.207	4.216	15.784

Tabla 19. Datos para la realización de promedios a los distintos tiempos de contacto Segunda corrida

Segunda Corrida						
T (min)	Amarillo 5			Verde Malaquita		
	Abs	Cf [] ppm	Qe	Abs	Cf [] ppm	qe
0	0.358	21.697	-1.697	1.025	20.876	-0.876
5	0.280	16.970	3.030	0.744	15.153	4.847
10	0.299	18.121	1.879	0.777	15.825	4.175
20	0.269	16.303	3.697	0.616	12.546	7.454
40	0.253	15.333	4.667	0.602	12.261	7.739
80	0.215	13.030	6.970	0.447	9.104	10.896
160	0.204	12.364	7.636	0.475	9.674	10.326
320	0.173	10.485	9.515	0.329	6.701	13.299
1280	0.175	10.606	9.394	0.325	6.619	13.381
2560	0.164	9.939	10.061	0.207	4.216	15.784

Tabla 20. Datos para la realización de promedios a los distintos tiempos de contacto Tercera corrida

Tercera Corrida						
T (min)	Amarillo 5			Verde Malaquita		
	Abs	Cf [] ppm	Qe	Abs	Cf [] ppm	qe
0	0.358	21.697	-1.697	1.025	20.876	-0.876
5	0.275	16.667	3.333	0.696	14.175	5.825
10	0.267	16.182	3.818	0.705	14.358	5.642
20	0.267	16.182	3.818	0.685	13.951	6.049
40	0.253	15.333	4.667	0.602	12.261	7.739
80	0.215	13.030	6.970	0.447	9.104	10.896
160	0.201	12.182	7.818	0.430	8.758	11.242
320	0.224	13.576	6.424	0.451	9.185	10.815
1280	0.145	8.788	11.212	0.225	4.582	15.418
2560	0.162	9.818	10.182	0.170	3.462	16.538

Tabla 21. Promedio de datos a los distintos tiempos de contacto

DATOS		Verde Malaquita	Amarillo 5
N°	T (min)	q_e prom (mg/g)	q_e prom (mg/g)
1	0	-0.8758	-1.6970
2	5	5.3632	2.9495
3	10	5.2749	2.8485
4	20	6.8364	3.9394
5	40	8.3435	5.2121
6	80	10.8961	6.9697
7	160	10.8622	8.0404
8	320	12.2403	8.4848
9	1280	15.2071	10.7273
10	2560	16.0353	10.1010

q_e : Cantidad de soluto adsorbido por cantidad de adsorbente, mg/g

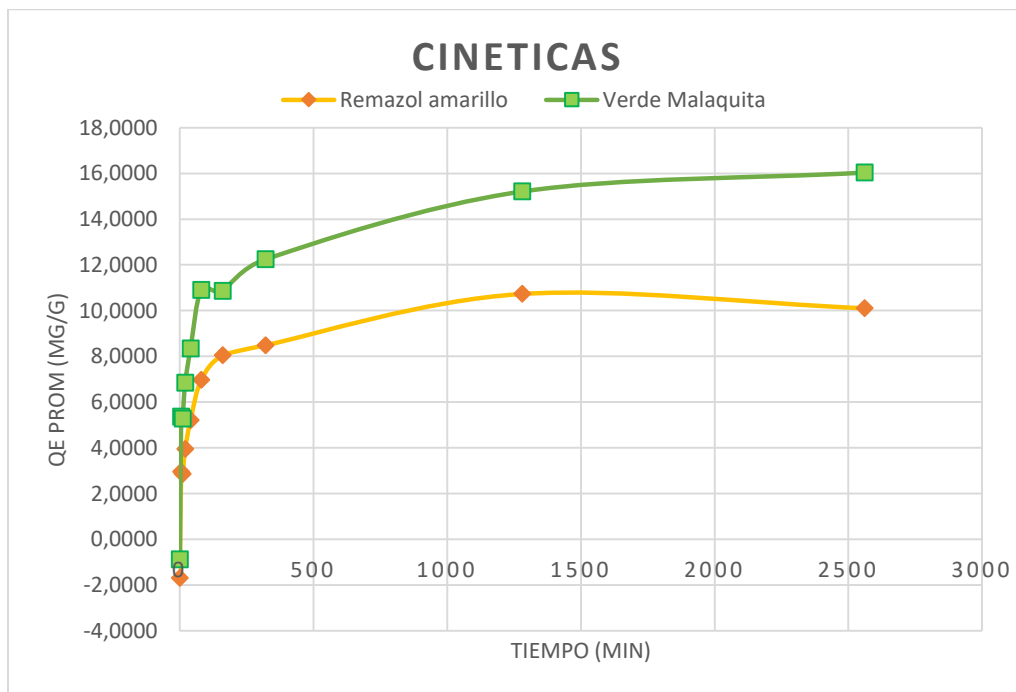


Figura 24. Cinéticas de adsorción de mezcla binaria VM-A5 en Excel

Anexo B Ajuste de Cinética a modelos Matemáticos

Los datos obtenidos experimentalmente en la cinética se ajustaron a los modelos matemáticos Lagergren, Elovich y Ho & McKay, ocupando el software SimulArd 1.0

La figura 25 y 26 corresponden a la comparación de los resultado obtenido con el software SimulArd 1.0 vs OriginPro 2017 para A5 y VM respectivamente, donde los datos obtenidos a través de Excel demostraron que la exactitud de software es suficiente para poderla utilizar posteriormente con otros datos experimentales de cualquier solución acuosa de contaminantes, para poder obtener las cinética e isoterma de adsorción.

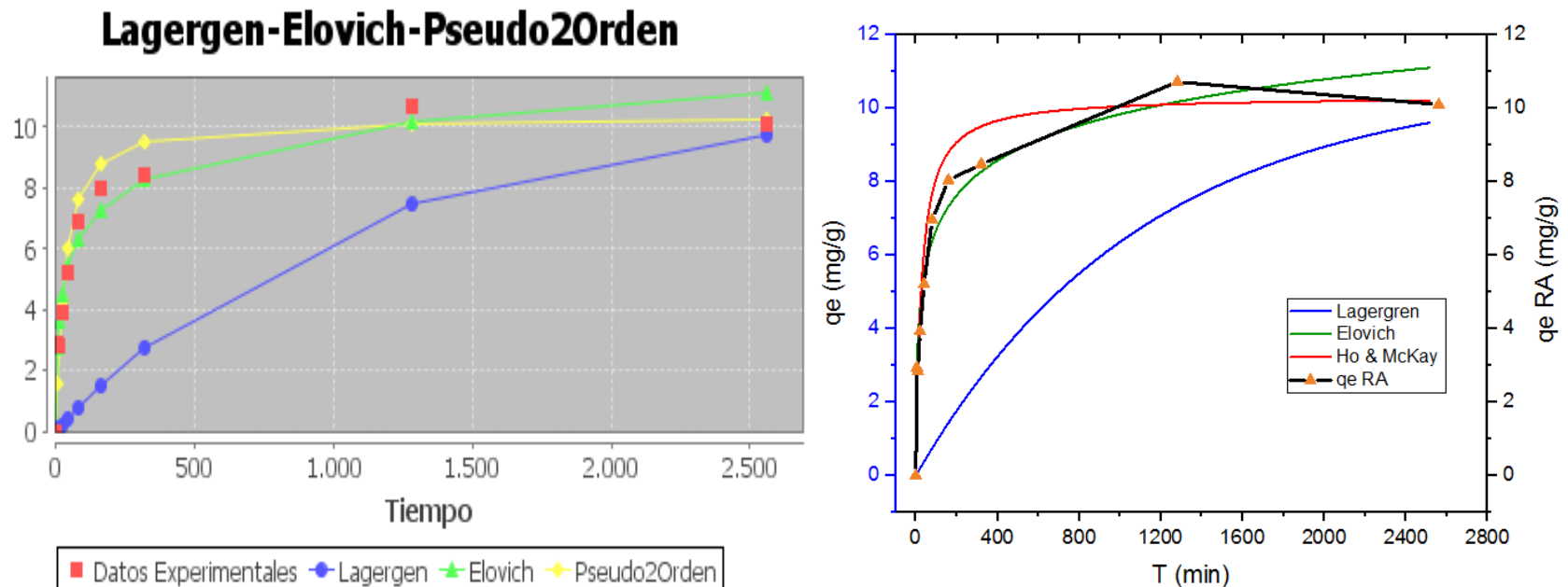


Figura 25. Ajuste de los modelos cinéticos Lagergren, Elovich y Ho&McKay para RA con SimulArd 1.0

Lagergen-Elovich-Pseudo2Orden

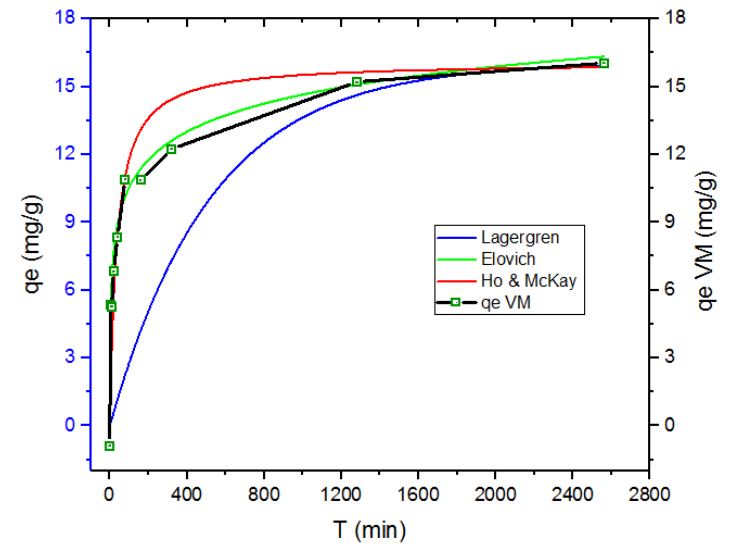
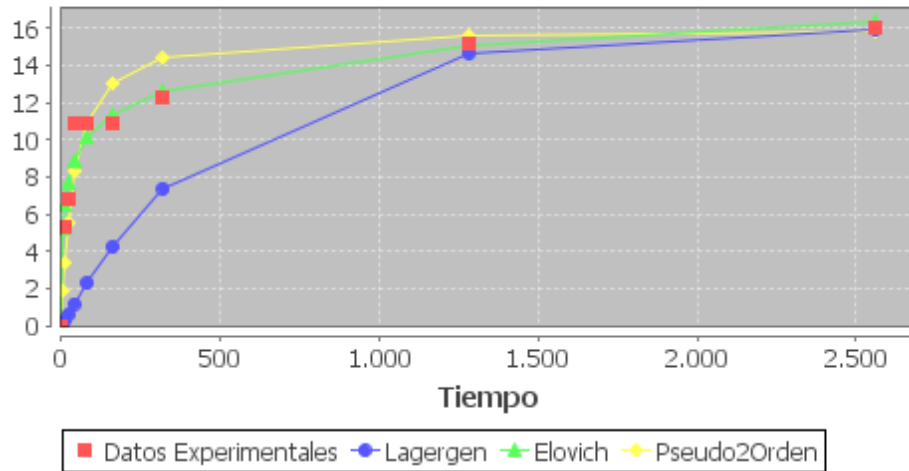


Figura 26. Ajuste de los modelos cinéticos Lagergren, Elovich y Ho&Mckay para VM con SimulArd 1.0

Tabla 22. Conjunto de datos teóricos analíticos para desarrollar modelos cinéticos de Lagergen, Elovich y Ho&Mckay para Amarillo 5 y Verde Malaquita

Amarillo 5					Verde malaquita						
Langergren		Elovich		Ho-mc kay		Langergren		Elovich		Ho-mc kay	
qe	10.72	a	1.7776	qe	10.3282	qe	16.03	a	6.4032	qe	16.08
k	0.0009	b	0.7287	k	0.0035	k	0.0019	b	0.5589	k	0.0017
t	qt		qt		qt	t	qt		qt		qt
0	0.000000000		0		0	0.000000000		0.000000000		0.000000000	
1	0.0096433695		1.14022194		0.3603257	1	0.030427169		2.722178750		0.427866715
2	0.0192780642		1.75427473		0.69635719	2	0.060796583		3.755479293		0.833553711
3	0.0289040918		2.17699506		1.01047133	3	0.091108352		4.406301582		1.218742043
4	0.0385214601		2.49970694		1.30474471	4	0.121362584		4.882505535		1.584947068
5	0.0481301770		2.76079263		1.58099961	5	0.151559390		5.258240790		1.933538375
6	0.0577302501		2.98005684		1.84084179	6	0.181698879		5.568602494		2.265756897
7	0.0673216873		3.16906613		2.08569171	7	0.211781158		5.833002940		2.582729672
8	0.0769044964		3.33516645		2.31681052	8	0.241806337		6.063315354		2.885482617
9	0.0864786851		3.48331566		2.53532176	9	0.271774524		6.267334019		3.174951622
10	0.0960442612		3.61701817		2.74222966	10	0.301685827		6.450452139		3.451992210
						2					
1000	6.3614551626		9.83573208		10.0501768	1000	13.632277896		14.641345178		15.512523998
1001	6.3653759703		9.83710264		10.0504471	1001	13.636829106		14.643133013		15.513070919
1002	6.3692932510		9.83847184		10.0507168	1002	13.641371677		14.644919064		15.513616788
1003	6.3732070078		9.83983967		10.0509861	1003	13.645905626		14.646703334		15.514161606
1004	6.3771172439		9.84120614		10.0512548	1004	13.650430969		14.648485826		15.514705377
1005	6.3810239625		9.84257125		10.051523	1005	13.654947722		14.650266544		15.515248104
1006	6.3849271667		9.843935		10.0517906	1006	13.659455901		14.652045492		15.515789790
1007	6.3888268597		9.8452974		10.0520578	1007	13.663955523		14.653822673		15.516330438
1008	6.3927230447		9.84665845		10.0523244	1008	13.668446605		14.655598090		15.516870051
1009	6.3966157248		9.84801815		10.0525905	1009	13.672929162		14.657371747		15.517408631
1010	6.4005049032		9.84937651		10.0528561	1010	13.677403210		14.659143648		15.517946183
						2					

2000	8.9478998974	10.7864133	10.1872919	2000	15.671355503	15.881294178	15.791165397
2001	8.9494940221	10.787099	10.1873613	2001	15.672036260	15.882188444	15.791307151
2002	8.9510867127	10.7877844	10.1874307	2002	15.672715725	15.883082263	15.791448766
2003	8.9526779706	10.7884694	10.1875	2003	15.673393900	15.883975636	15.791590241
2004	8.9542677970	10.7891541	10.1875693	2004	15.674070788	15.884868563	15.791731578
2005	8.9558561933	10.7898385	10.1876385	2005	15.674746391	15.885761045	15.791872777
2006	8.9574431607	10.7905225	10.1877076	2006	15.675420712	15.886653082	15.792013837
2007	8.9590287005	10.7912061	10.1877766	2007	15.676093753	15.887544674	15.792154759
2008	8.9606128140	10.7918895	10.1878456	2008	15.676765516	15.888435822	15.792295544
2009	8.9621955026	10.7925725	10.1879145	2009	15.677436004	15.889326526	15.792436191
2010	8.9637767673	10.7932551	10.1879834	2010	15.678105220	15.890216788	15.792576700
				2			
2550	9.6397632359	11.1196958	10.2173576	2550	15.903863696	16.315926578	15.852581986
2551	9.6407349824	11.1202337	10.2174006	2551	15.904103121	16.316628022	15.852669875
2552	9.6417058548	11.1207714	10.2174436	2552	15.904342090	16.317329191	15.852757695
2553	9.6426758537	11.1213088	10.2174865	2553	15.904580607	16.318030085	15.852845448
2554	9.6436449801	11.1218461	10.2175294	2554	15.904818670	16.318730705	15.852933132
2555	9.6446132347	11.1223831	10.2175722	2555	15.905056282	16.319431051	15.853020749
2556	9.6455806183	11.12292	10.2176151	2556	15.905293442	16.320131122	15.853108299
2557	9.6465471316	11.1234566	10.2176578	2557	15.905530153	16.320830920	15.853195781
2558	9.6475127755	11.123993	10.2177006	2558	15.905766414	16.321530445	15.853283195
2559	9.6484775508	11.1245292	10.2177433	2559	15.906002226	16.322229696	15.853370543
2560	9.6494414581	11.1250652	10.217786	2560	15.906237591	16.322928673	15.853457823

Anexo C Datos experimentales para Isotermas

La tabla 23 describe explícitamente los resultados obtenidos a través de la lectura por espectrofotometría UV/Vis para obtener las absorbancias de cada colorante en concentraciones desde 20-100 ppm los cuales se ocuparon para la realización de la tabla 24. .

Tabla 23. Datos experimentales a las diferentes concentraciones en las tres corridas experimentales para la realización de promedios

PPM	1° corrida		2° corrida		3° corrida	
	A5 (abs)	VM (abs)	A5 (abs)	VM (abs)	A5 (abs)	VM (abs)
2	0.023033	0.03	0.046067	0.05	0.035777	0.03711
4	0.016217	0.02	0.032433	0.04	0.017333	0.020523
6	0.023733	0.03	0.047467	0.06	0.033667	0.036567
8	0.025567	0.04	0.051133	0.08	0.043333	0.050433
10	0.03525	0.06	0.0705	0.12	0.0561	0.0766
12	0.047567	0.09	0.095133	0.18	0.067333	0.124333
14	0.051	0.1	0.102	0.21	0.081	0.114
16	0.068083	0.13	0.136167	0.25	0.053667	0.1186
18	0.084867	0.16	0.169733	0.32	0.072333	0.162567
20	0.186	0.35	0.139	0.32	0.146	0.35
40	0.375	0.9	0.375	0.9	0.345	0.794
60	0.589	1.33	0.507	1.12	0.569	1.323
80	0.685	1.41	0.606	1.23	0.674	1.371
100	0.928	1.83	0.858	1.68	0.948	1.879

La tabla 24 describe el promedio de las absorbancias con las que se calculó la cantidad de adsorbato adsorbido (q_e) y la concentración en el equilibrio (C_e) también se calculó el logaritmo de ambas con el fin de poder graficar estos datos en el modelo linealizado de cada isoterma descritos en el apartado 2.4.

Tabla 24. Promedio de datos a diferentes concentraciones

PPM	Amarillo 5						Verde Malaquita					
	RA (abs)	Ce Prom	log ce	Qe prom	log qe	Ce/qe	VM (abs)	Ce Prom	log ce	Qe prom	log qe	Ce/qe
0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.000	0.0000	0.000	0.0000
2	0.0350	1.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.000	0.0390	0.4235	-0.3731	1.5765	0.1977	0.2686
4	0.0220	1.3330	0.1248	2.6670	0.4260	0.4998	0.0280	0.5704	-0.2438	3.4296	0.5352	0.1663
6	0.0350	2.1185	0.3260	3.8815	0.5890	0.5458	0.0410	0.8355	-0.0781	5.1645	0.7130	0.1618
8	0.0400	2.4249	0.3847	5.5751	0.7463	0.4350	0.0550	1.1197	0.0491	6.8803	0.8376	0.1627
10	0.0540	3.2697	0.5145	6.7303	0.8280	0.4858	0.0840	1.7115	0.2334	8.2885	0.9185	0.2065
12	0.0700	4.2431	0.6277	7.7569	0.8897	0.5470	0.1330	2.7080	0.4326	9.2920	0.9681	0.2914
14	0.0780	4.7273	0.6746	9.2727	0.9672	0.5098	0.1410	2.8717	0.4581	11.1283	1.0464	0.2581
16	0.0860	5.2104	0.7169	10.7896	1.0330	0.4829	0.1650	3.3612	0.5265	12.6388	1.1017	0.2659
18	0.1090	6.6047	0.8199	11.3953	1.0567	0.5796	0.2150	4.3793	0.6414	13.6207	1.1342	0.3215
20	0.1570	9.5152	0.9784	10.4848	1.0206	0.9075	0.3403	6.9314	0.8408	13.0686	1.1162	0.5304
40	0.3650	22.1212	1.3448	17.8788	1.2523	1.2373	0.8627	17.5696	1.2448	22.4304	1.3508	0.7833
60	0.5550	33.6364	1.5268	26.3636	1.4210	1.2759	1.2593	25.6483	1.4091	34.3517	1.5359	0.7466
80	0.6550	39.6970	1.5988	40.3030	1.6053	0.9850	1.3357	27.2030	1.4346	52.7970	1.7226	0.5152
100	0.9113	55.2323	1.7422	44.7677	1.6510	1.2338	1.7980	36.6191	1.5637	63.3809	1.8020	0.5778

Para la comparación entre el software SimulArd 1.0 y los datos teóricos experimentales, se linealizaron los modelos matemáticos de las isothermas los cuales se graficaron y se compararon con los valores obtenidos en el software, para esto se ocupó la transformación a logaritmos de los valores C_e y q_e de la tabla 24.

En la figura 27 se puede apreciar los resultados obtenidos con el software SimulArd el cual da factor de correlación (r^2) de 0.8442, además de la gráfica donde se puede apreciar el modelo de Langmuir no es el mejor modelo de isoterma para ajustarse a los datos experimentales

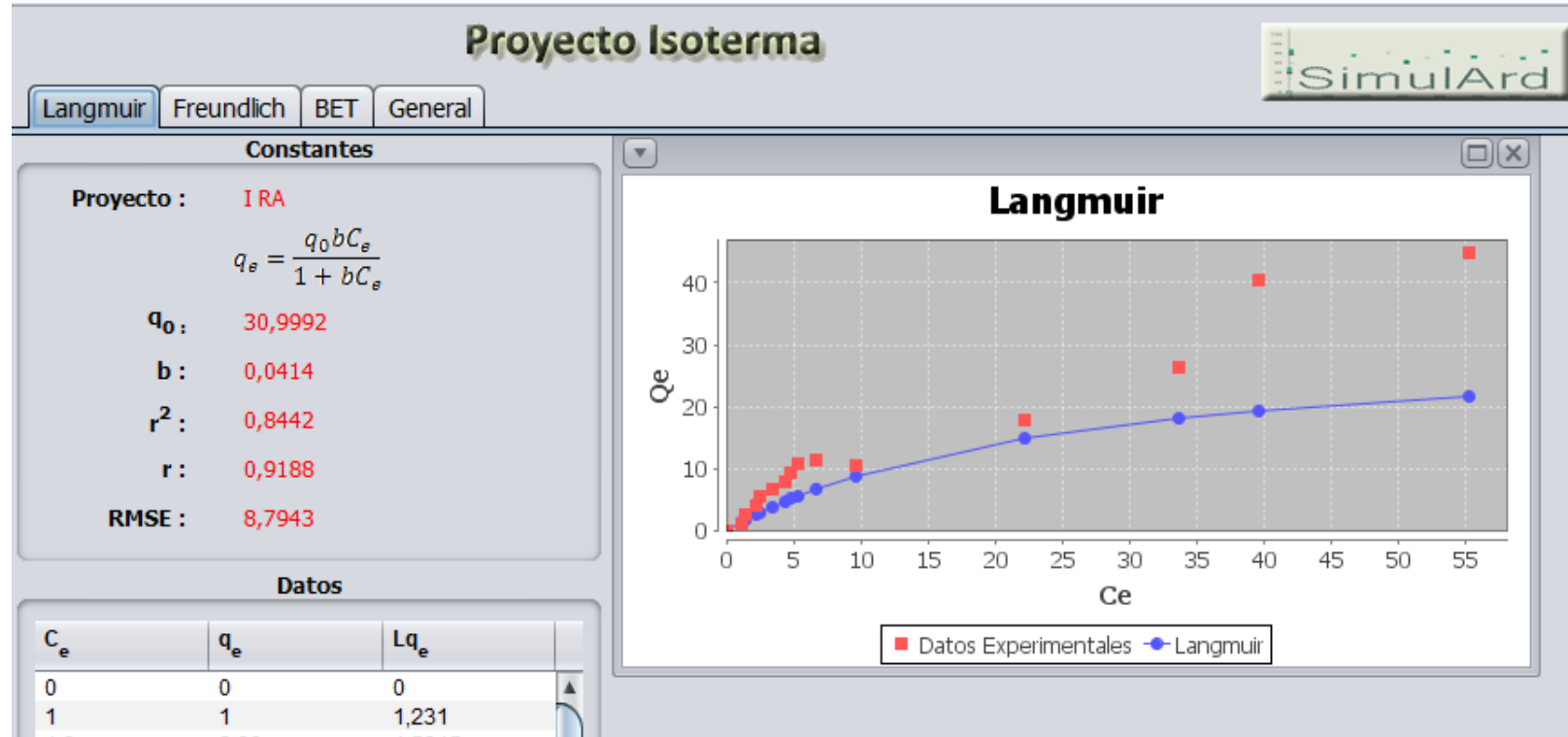
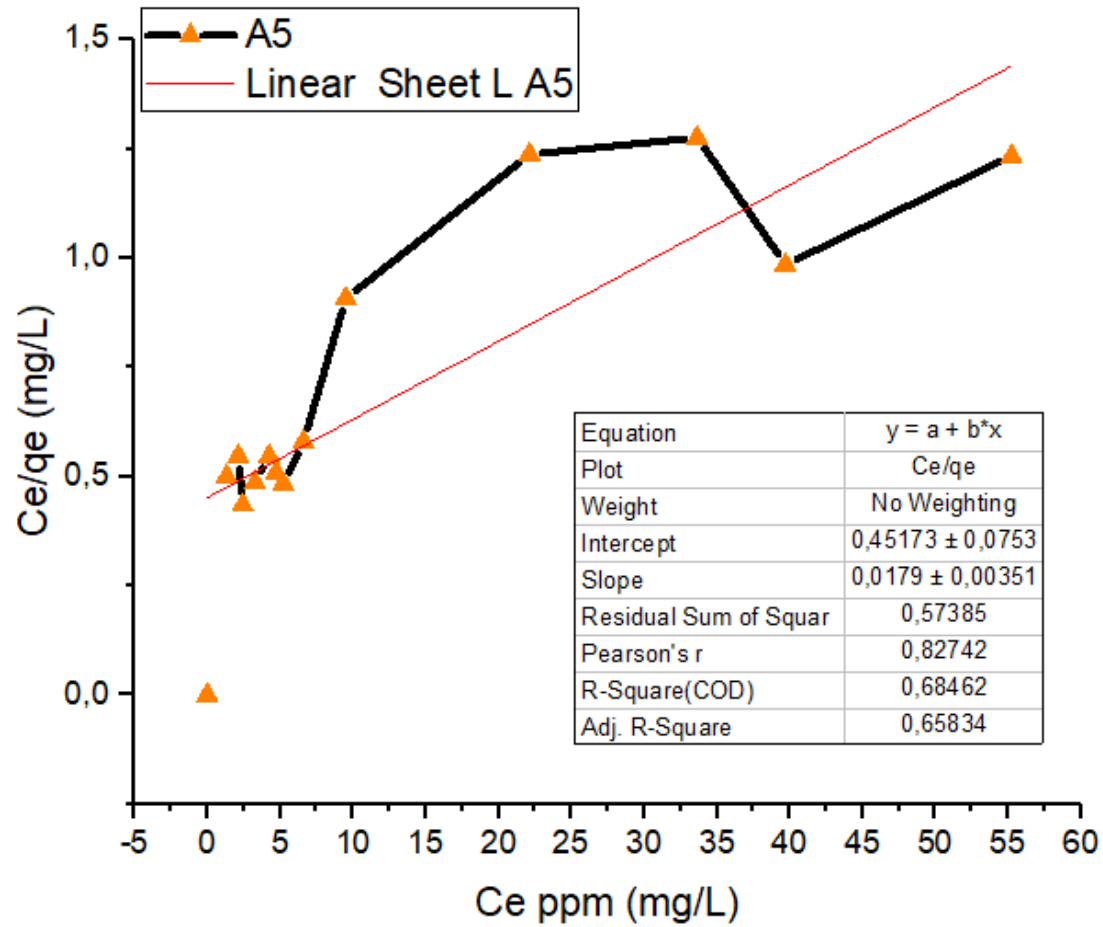


Figura 27. Ajuste del modelo de isoterma de Langmuir con el software SimulArd 1.0 para A5



La figura 28 se realizó graficando los datos experimentales obtenidos en la tabla 24 utilizando el modelo linealizado para poder comparar los factores de correlación, los cuales no tienen semejanza, sin embargo ambos coinciden que el modelo de Langmuir no se ajusta con los valores experimentales obtenidos

Figura 28. Ajuste del modelo de isoterma de Langmuir para A5 con los datos experimentales obtenidos y graficados con OriginPro 2017 ®

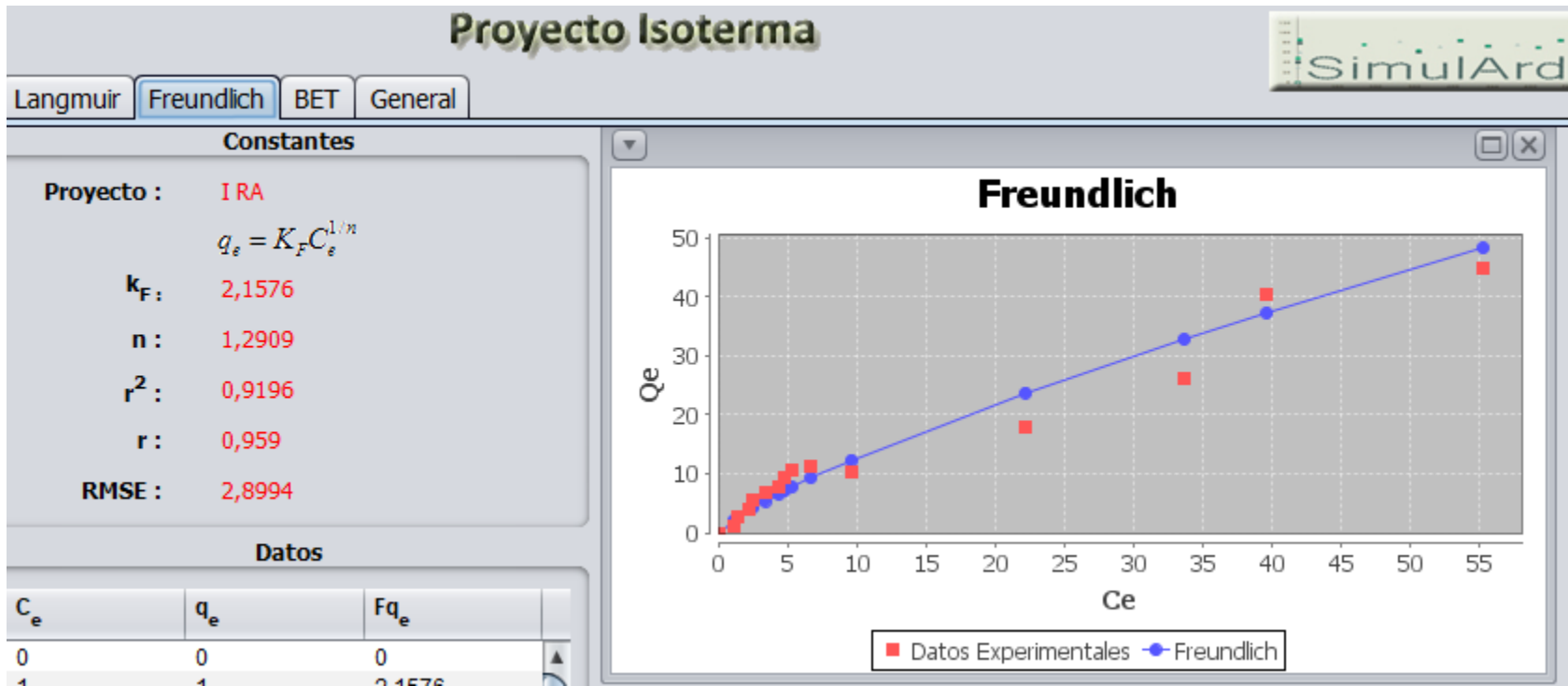
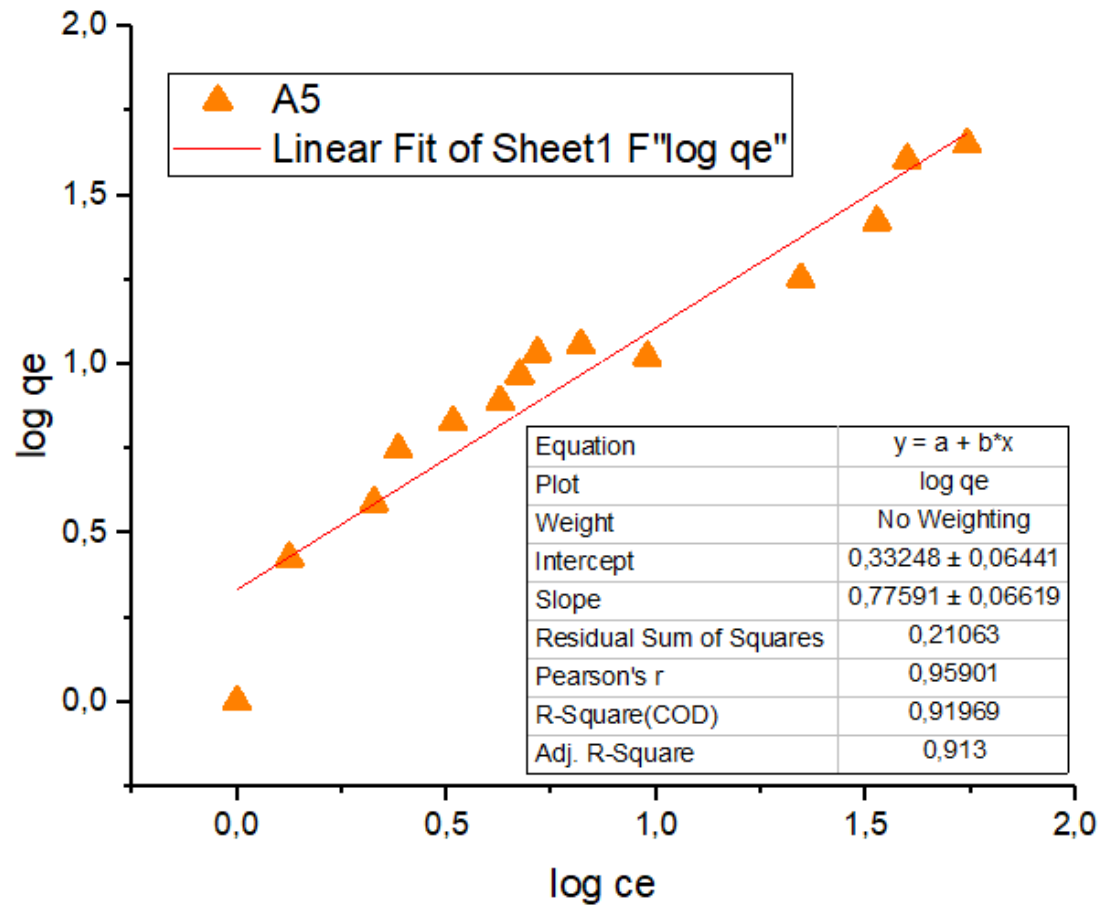


Figura 29. Ajuste del modelo de isoterma de Freundlich con el software SimulArd 1.0 para A5

La figura 29 se observa que el factor de correlación obtenido con el software corresponde a un buen ajuste de los datos experimentales, lo que también se puede apreciar en la gráfica que proporciona el programa, por lo que se deduce que el modelo matemático de Freundlich es el mejor para describir el comportamiento de la isoterma de adsorción para la solución binaria de colorantes VM-A5



La figura 30 corresponde a la linealización del modelo de Freundlich, graficando los datos de la tabla 24, donde se puede observar una similitud con el valor obtenido con el software SimulArd 1.0 Ya que ambos tienen un $r^2 = 0.9196$ lo que define la exactitud del programa para la realización de isothermas, también corrobora que este modelo matemático de isoterma se ajusta mejor a los datos experimentales

Figura 30. Ajuste del modelo de isoterma de Freundlich con los datos experimentales obtenidos y graficados con OriginPro 2017 © para A5

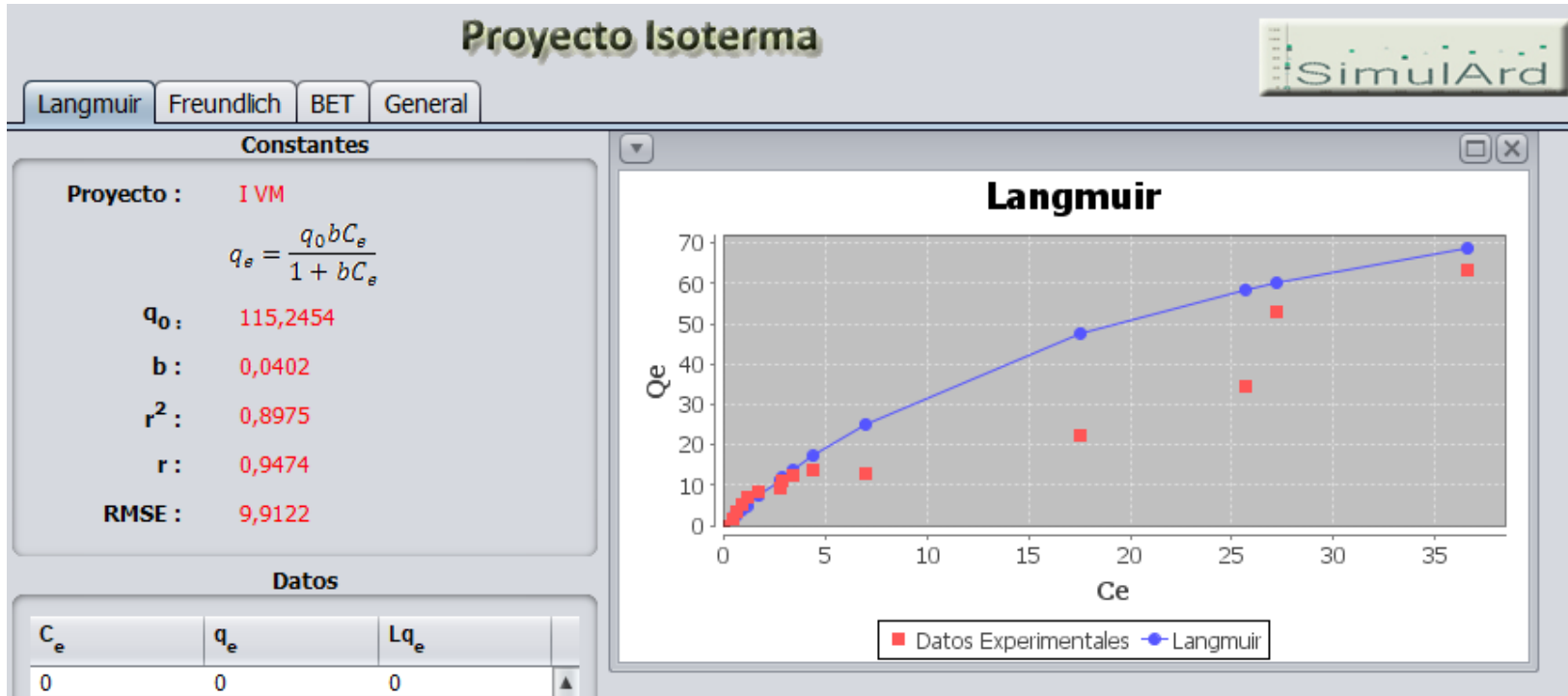
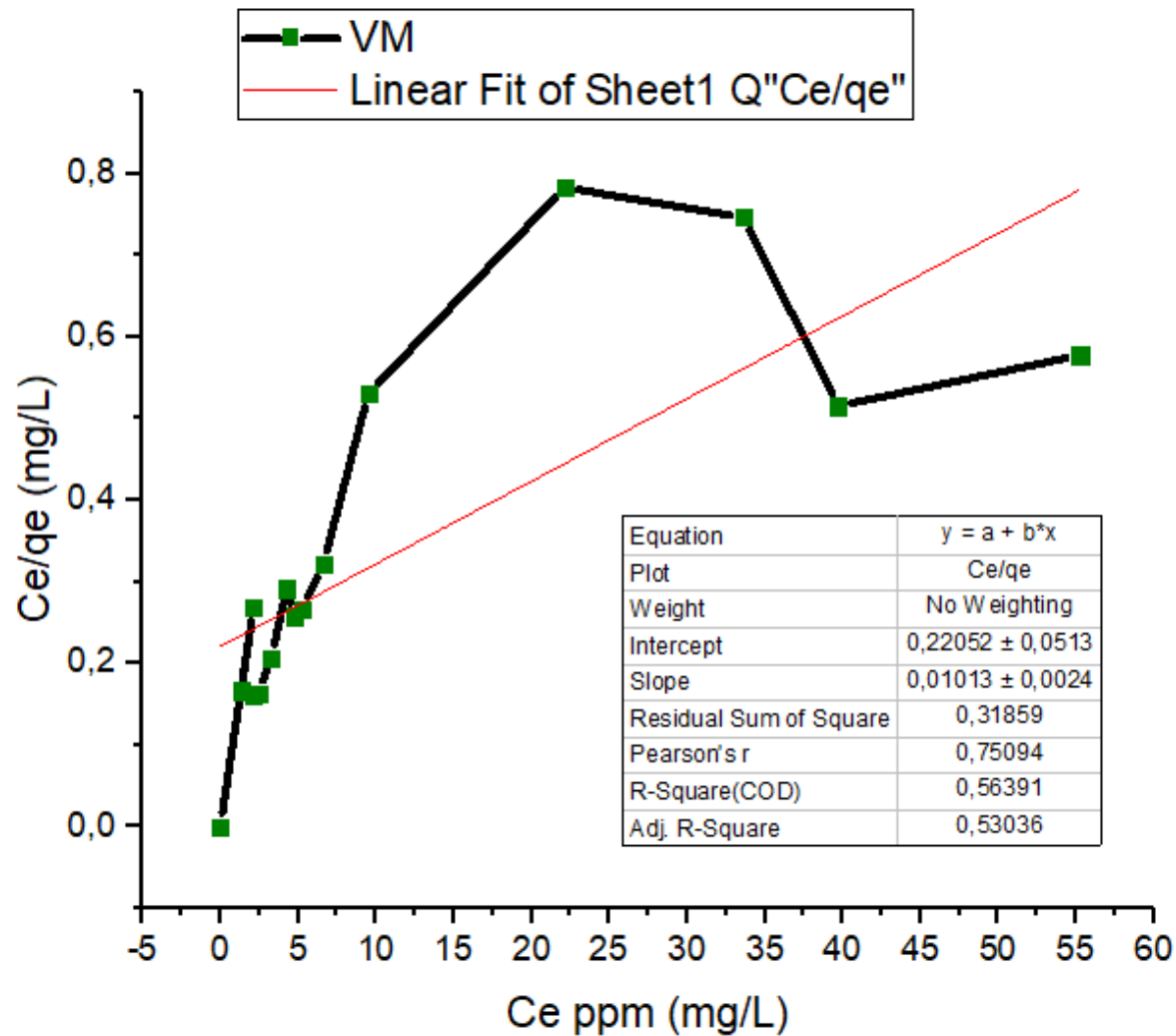


Figura 31. Ajuste del modelo de isoterma de Langmuir con el software SimulArd 1.0 para VM

La figura 31 se observa como tanto grafica como analíticamente el modelo de Langmuir no se ajusta para ninguno de los componentes en la solución binaria de colorantes.



La figura 29 se realizó graficando los datos experimentales obtenidos en la tabla 24 utilizando el modelo linealizado, en esta se encuentra que los factores de correlación del software y los valores experimentales obtenidos no coinciden, sin embargo ambos son bajos para poder aceptar el modelo matemático como el que describe el comportamiento de los datos experimentales, por lo que queda completamente descartado.

Figura 32. Ajuste del modelo de isoterma de Freundlich con los datos experimentales obtenidos y graficados con OriginPro 2017 © para A5

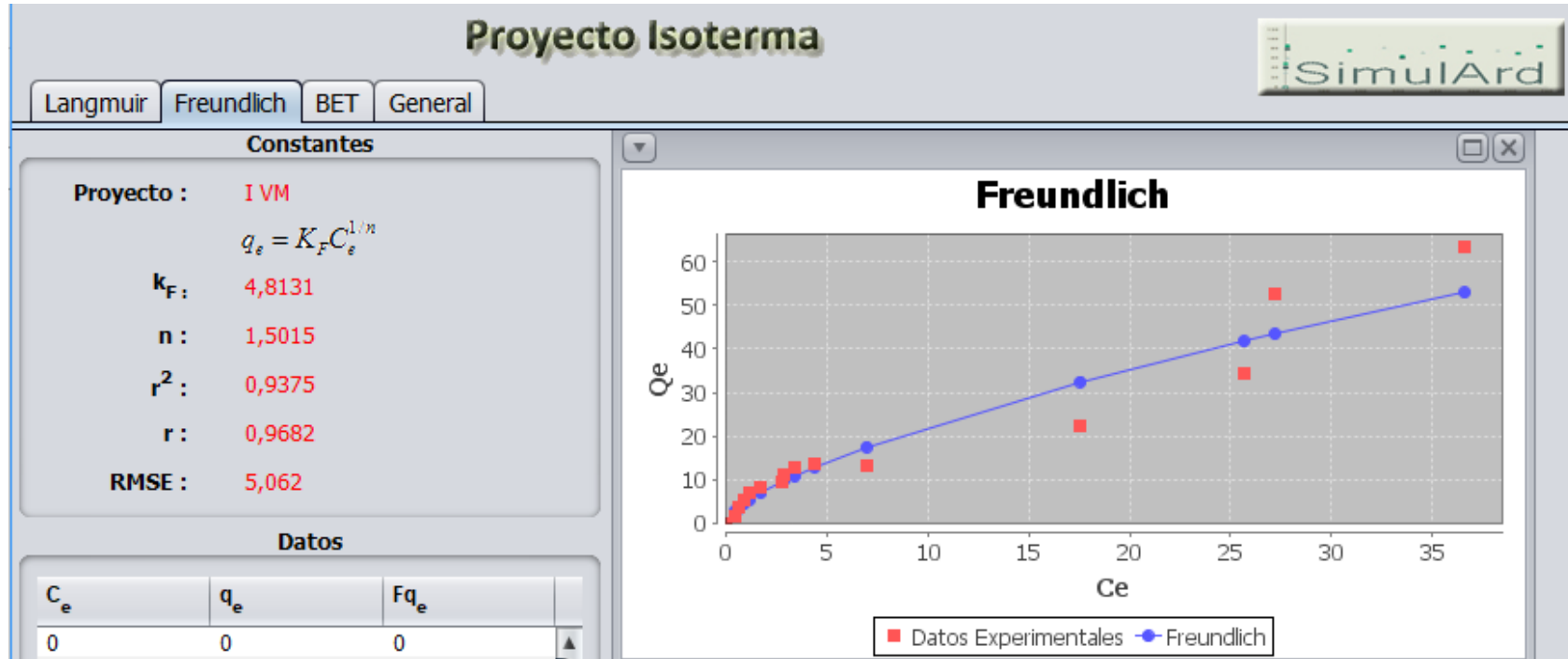
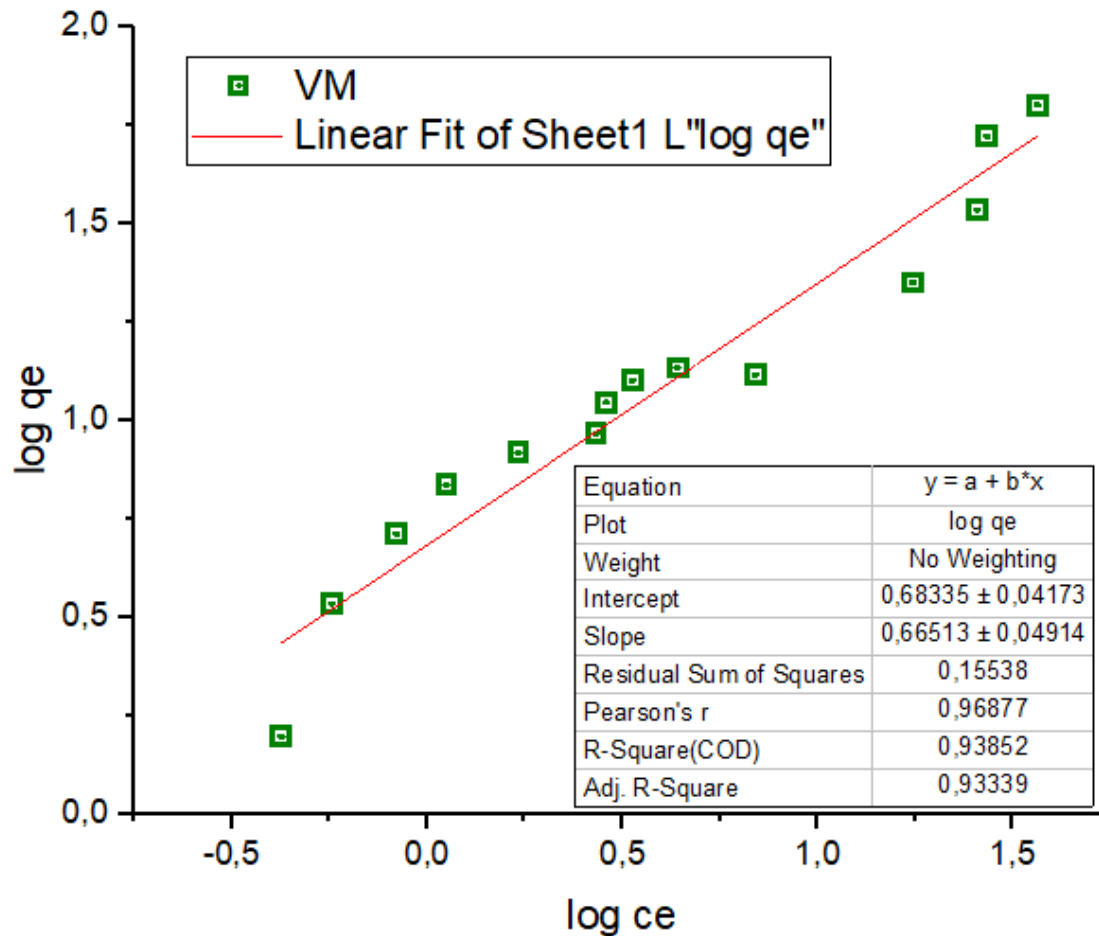


Figura 33. Ajuste del modelo de isoterma de Freundlich con el software SimulArd 1.0 para VM

La figura 33 se observa como gráfica y analíticamente nuevamente coincide el modelo de Freundlich como el mejor para describirlos datos experimentales, ya que el factor de correlación obtenido con el software corresponde a un buen ajuste de los datos experimentales, lo que también se puede apreciar en la gráfica que proporciona el software.



La figura 31 corresponde a la linealización del modelo de Freundlich, graficando los datos de la tabla 24, donde se nuevamente se puede observar una similitud con el valor obtenido con el software SimulArd 1.0, sin embargo no comparten el mismo valor, el obtenido por el software tiene un valor de un $r^2=0.9375$ y el obtenido con los datos experimentales un valor de un $r^2=0.9385$, ambos resultados son ligeramente distintos lo que comprueba la exactitud del programa además de que reitera que el Modelo de isoterma de Freundlich es el mejor para adaptarse a los datos experimentales

Figura 34. Ajuste del modelo de isoterma de Freundlich con los datos experimentales obtenidos y graficados con OriginPro 2017 © para A5

