



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

“Análisis de la adsorción de un colorante en un material natural o sintético”.

Tesis que presenta:

I.Q. Tania Sandoval Ramírez

Matrícula: 2163804824

Para obtener el grado de:

Maestra en Ciencias (Ingeniería Química)

Director de Tesis:

Dr. Carlos Omar Castillo Araiza

Jurado calificador:

Presidenta: Dra. Angélica Román Guerrero

Secretario: Dr. Juan José Cabello Robles

Vocal: Dr. Julio César García Martínez

Vocal: Dr. Edgar Ramírez Jiménez

Iztapalapa, Ciudad de México, diciembre 2020

Agradecimientos

A la vida por ponerme en el lugar preciso y a las personas correctas.

A mis padres María Felix y José Luis por su incondicional amor, apoyo y confianza. Las palabras no me alcanzan para expresarles mi gratitud. Sus enseñanzas y ejemplo han sido el aliento para seguir adelante y ser mejor persona. Sin duda no hubiera logrado esto sin ustedes.

A mi hermana Leila por jamás dejarme sola, por recordarme que puedo lograr lo que quiera y sobretodo, estando juntas. Por compartir todo conmigo y el amor, apoyo y confianza que me has brindado ha sido la fuerza para haber logrado esto.

A Lali por el sincero amor y apoyo incondicional. Gracias de todo corazón por creer en mí, darme aliento cuando no lo encontraba y por ser el mejor compañero en esta difícil etapa.

A mis amigos que han sido una importante influencia y apoyo en mi vida. Especialmente a Carlitos, Luis y Rodrigo por acompañarme durante toda mi estancia en la universidad. Gracias por consejos, las pláticas, las motivaciones y de las mejores anécdotas que siempre van conmigo, de verdad gracias por siempre estar conmigo.

Un agradecimiento especial a mi asesor el Dr. Carlos Omar Castillo Araiza por ser pieza fundamental en el desarrollo de este trabajo y el gran apoyo y motivación para que saliera adelante, por siempre confiar en mí y brindarme sus conocimientos, tiempo y paciencia.

Al Dr. Héctor Felipe López Isunza por siempre incentivarme a lograr esto y compartirme sus conocimientos y anécdotas de vida, por confiar en mí y el gran apoyo.

Sin duda alguna al grupo de trabajo y amigos: Alexis, Ilda, Moy, Gus, Camacho, Beto, Gera, todos han aportado un poco en la elaboración de este trabajo, ya sea mediante ánimos, enseñanzas, risas y regaños, todos hacen que el grupo crezca y así mismo, nosotros.

A mis lobos Misha, Sharik y Akyra por la fiel compañía.

Al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACyT) por la beca de estudios de posgrado otorgada para el desarrollo de este trabajo de investigación.

Al programa de Maestría en Ciencias (Ingeniería Química) de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa por brindarme la oportunidad para desarrollarme en una etapa más de mi formación personal.

Al Laboratorio de Ingeniería de Reactores Catalíticos aplicada a Sistemas Químicos y Biológicos del Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica por las facilidades y equipo otorgadas.

Resumen

En este trabajo de investigación se analizaron los mecanismos de adsorción de un colorante, Rodamina B (RhB), contenido en una solución acuosa sobre dos adsorbentes: uno sintético, carbón activado (CA), y uno natural, zeolita natural mexicana (ZN). Se determinaron las propiedades fisicoquímicas de los adsorbentes por medio de las técnicas de caracterización de fisisorción y difracción de rayos. En los sistemas experimentales implementados, se estudió el equilibrio de adsorción, evaluando la capacidad máxima de adsorción con valores de 43.3 mg/g para CA y 7.27 mg/g para ZN. Las observaciones experimentales se ajustaron a 4 modelos de isothermas de adsorción Langmuir, Langmuir simplificada, Freundlich y Langmuir-Freundlich. Se realizaron experimentos cinéticos y difusivos, variando la concentración inicial, temperatura y diámetro de partícula; se hizo un ajuste por medio del modelo cinético de Langmuir y se estimaron los parámetros correspondientes para ambos adsorbentes, teniendo una buena predicción de las observaciones. Esta información se utilizó para realizar un análisis de las velocidades de adsorción inicial del colorante Rodamina B sobre los dos adsorbentes. Finalmente, se hizo un análisis comparativo entre ambos adsorbentes para resaltar las ventajas y desventajas que tiene cada uno.

Índice General

Resumen	ii
Capítulo 1	1
1. Introducción	1
Capítulo 2	4
2. Revisión Bibliográfica	4
2.1. Colorantes	4
2.1.1. Clasificación de colorantes	5
2.2. Tratamiento de efluentes.....	9
2.3. Adsorción.....	13
2.4. Termodinámica en la adsorción	15
2.4.1. Carbón activado.....	16
2.4.2. Zeolita natural	17
2.5. Equilibrio de adsorción	18
2.5.1. Carbón activado.....	22
2.5.2. Zeolita natural	23
2.6. Cinética de adsorción	23
2.6.1. Carbón activado.....	26
2.6.2. Zeolita Natural.....	26
2.7. Efecto de la difusión de adsorción.....	27
2.8. Adsorbentes.....	29
2.8.1. Carbón activado.....	29
2.8.2. Zeolitas.....	31
Capítulo 3	34
3. Planteamiento del problema	34
3.1. Preguntas de investigación.....	34
3.2. Objetivos.....	35
Capítulo 4	36
4. Metodología.....	36
4.1. Equipos y materiales	36
4.1.1. Adsorbentes.....	36
4.1.2. Adsorbato	37
4.2. Caracterización de los adsorbentes.....	38
4.2.1. Descripción general del equipo.....	39
4.2.2. Desarrollo experimental.....	40
4.3. Cinética de adsorción	42

4.3.1. Desarrollo experimental.....	43
4.4. Efecto de la difusión en la velocidad de adsorción	44
4.4.1. Desarrollo experimental.....	45
4.5. Modelos de equilibrio	46
4.5.1. Isoterma de Langmuir	46
4.5.2. Isoterma de Langmuir simplificada.....	47
4.5.3. Isoterma de Freundlich	47
4.5.4. Isoterma de Langmuir-Freundlich	47
4.6. Modelo cinético de adsorción.....	47
Capítulo 5	49
5. Resultados y discusión.....	49
5.1. Caracterización de los adsorbentes.....	49
5.2. Equilibrio de adsorción	52
5.3. Ajuste de los resultados a modelos de isothermas	56
5.3.1. Termodinámica de adsorción	62
5.4. Cinética de adsorción	66
5.4.1. Efecto de la concentración inicial de adsorbato.....	67
5.4.2. Efecto de la temperatura.....	70
5.5. Efecto de la difusión en la velocidad de adsorción	72
5.5.1. Efecto de la concentración inicial de adsorbato.....	73
5.5.2. Efecto de la temperatura.....	78
5.5.3. Efecto del tamaño de partícula.....	80
5.6. Ajuste de los resultados al modelo cinético de Langmuir	84
5.6.1. Cálculo de las energías de adsorción y desorción	89
5.7. Análisis de la velocidad de adsorción inicial	90
5.7.1. Efecto de la concentración	90
5.7.2. Efecto de la temperatura.....	93
5.7.3. Efecto del tamaño de partícula.....	95
5.8. Análisis entre carbón activado y zeolita natural	96
6. Conclusiones.....	100
Referencias	102
Apéndice A: experimentos previos.....	109

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Clasificación de colorantes según la estructura química.....	6
Tabla 2.2. Clasificación de colorantes basadas en su aplicación.....	7
Tabla 2.3. Ventajas y desventajas de los métodos para la remoción de colorantes.....	10
Tabla 4.1. Propiedades del colorante Rodamina B.....	38
Tabla 5.1. Propiedades texturales del carbón activado.....	50
Tabla 5.2. Propiedades texturales de la zeolita natural.....	52
Tabla 5.3. Parámetros de ajuste de los modelos de isothermas de adsorción de RhB en CA a 25, 35 y 45 °C.....	57
Tabla 5.4. Parámetros de ajuste de los modelos de isothermas de adsorción de RhB en ZN a 20, 35 y 50 °C.....	60
Tabla 5.5. Parámetros termodinámicos de adsorción de RhB en CA.....	64
Tabla 5.6. Parámetros termodinámicos de adsorción de RhB en ZN.....	65
Tabla 5.7. Diseño de experimentos cinéticos.	67
Tabla.5.8. Diseño de experimentos difusivos.....	72
Tabla 5.9. Parámetros de ajuste para el modelo cinético de Langmuir para la adsorción de RhB en CA.	84
Tabla 5.10 Parámetros de ajuste para el modelo cinético de Langmuir para la adsorción de RhB en ZN.....	87
Tabla 5.11. Energías de adsorción y desorción del RhB sobre CA y ZN.	90
Tabla 5.12. Mecanismos de adsorción del colorante RhB sobre el CA y la ZN.	97
Tabla 5.13. Ventajas y desventajas de los adsorbentes: carbón activado y zeolita natural. .	98

Índice de Figuras

Figura 2.1. Principales métodos para la remoción de colorantes.	12
Figura 2.2. Mecanismos de transporte de masa por difusión en una partícula de adsorbente (Guzmán González, 2013).	28
Figura 4.1. Estructura química del colorante Rodamina B, a) Forma catiónica; b) Estructura en tres dimensiones (Huang et al. 2008).	38
Figura 4.2. Sistema experimental de equilibrio para CA.	39
Figura 4.3. Sistema experimental de equilibrio para ZN.	40
Figura 4.4. Adsorbedor de lote con hélice.	43
Figura 4.5. Adsorbedor de lote con canastillas rotatorias.	45
Figura 5.1. Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ para el carbón activado proveniente de cáscara de coco.	50
Figura 5.2. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para la zeolita natural.	51
Figura 5.3. Difactograma de rayos X (DRX) de la zeolita natural.	52
Figura 5.4. Isotermas de adsorción del colorante RhB sobre CA a diferentes temperaturas.	53
Figura 5.5. Isotermas de adsorción del colorante RhB sobre ZN a diferentes temperaturas.	55
Figura 5.6. Ajuste de los datos experimentales a las isotermas de adsorción de RhB en CA a 25 °C.	58
Figura 5.7. Ajuste de los datos experimentales a las isotermas de adsorción de RhB en CA a 35 °C.	59
Figura 5.8. Ajuste de los datos experimentales a las isotermas de adsorción de RhB en CA a 45 °C.	59
Figura 5.9. Ajuste de los datos experimentales a las isotermas de adsorción de RhB en ZN a 20 °C.	61
Figura 5.10. Ajuste de los datos experimentales a las isotermas de adsorción de RhB en ZN a 35 °C.	61
Figura 5.11. Ajuste de los datos experimentales a las isotermas de adsorción de RhB en ZN a 50 °C.	62
Figura 5.12. Gráfica de Van't Hoff para la adsorción de RhB en CA.	63
Figura 5.13. Gráfica de Van't Hoff para la adsorción de RhB en ZN.	65
Figura 5.14. Efecto de la concentración inicial de RhB sobre CA.	68
Figura 5.15. Efecto de la concentración inicial de RhB sobre ZN.	70
Figura 5.16. Efecto de la temperatura sobre CA.	71
Figura 5.17. Efecto de la concentración inicial de RhB sobre CA con tamaño de partícula de a) 1 mm y b) 2.5 mm.	75
Figura 5.18. Efecto de la concentración inicial de RhB sobre ZN con un tamaño de partícula de 1 mm.	77

Figura 5.19. Efecto de la temperatura sobre ZN.....	79
Figura 5.20. Efecto del tamaño de partícula del CA.	81
Figura 5.21. Efecto del tamaño de partícula del ZN.....	83
Figura 5.22. Adsorción de RhB en CA, q en función del tiempo utilizando el modelo cinético de Langmuir a una concentración inicial de 100 mg/l ¹	85
Figura 5.23. Adsorción de RhB en CA, q en función del tiempo utilizando en modelo cinético de Langmuir a diferentes temperaturas.	86
Figura 5.24. Adsorción de RhB en CA, q en función del tiempo utilizando el modelo cinético de Langmuir a diferentes diámetros de partícula.....	86
Figura 5.25. Adsorción de RhB en ZN, q en función del tiempo utilizando el modelo cinético de Langmuir a una concentración inicial de 100 mg/L.	88
Figura 5.26. Adsorción de RhB en ZN, q en función del tiempo utilizando en modelo cinético de Langmuir a diferentes temperaturas.	88
Figura 5.27. Adsorción de RhB en ZN, q en función del tiempo utilizando el modelo cinético de Langmuir a diferentes diámetros de partícula.....	89
Figura 5.28. Efecto de la concentración inicial de RhB en las velocidades de adsorción inicial sobre a) CA y b) ZN a un diámetro de partícula de 0.04 mm.	91
Figura 5.29. Efecto de la concentración inicial de RhB en las velocidades de adsorción inicial sobre ZN a un diámetro de partícula de 1 mm.	92
Figura 5.30. Efecto de la temperatura en las velocidades de adsorción inicial sobre CA....	93
Figura 5.31. Efecto de la temperatura en las velocidades de adsorción inicial sobre ZN. ...	94
Figura 5.32. Efecto del tamaño de partícula en las velocidades de adsorción inicial sobre CA.	95
Figura 5.33. Efecto del tamaño de partícula en las velocidades de adsorción inicial sobre ZN.	96
Figura 1.A Efecto de la velocidad de agitación.....	109
Figura 2.A. Efecto de la dosis de CA.	110

Nomenclatura

a_v	Área total de transferencia de masa interfacial	m^2
C_i	Concentración de i en la fase fluida	mg_i/L
C_{i0}	Concentración inicial de i en la fase fluida	mg_i/L
C_{ie}	Concentración de i en el equilibrio de la fase fluida	mg_i/L
C_{is}	Concentración de i en el fluido dentro del sólido	mg_i/L
C_{RhB}	Concentración de Rodamina B en la fase fluida	mg_{RhB}/L
C_{RhB0}	Concentración inicial de Rodamina B en la fase fluida	mg_{RhB}/L
C_{RhBe}	Concentración de Rodamina B en el equilibrio de la fase fluida	mg_{RhB}/L
C_{RhBse}	Concentración de Rodamina B en el equilibrio en el adsorbente	mg_{RhB}/L
D_{eff}	Coefficiente de difusividad efectiva	cm^2/s
E_{DR}	Factor exponencial para la isoterma de Dudinin-Radushkevich	kJ/kg
G°	Energía libre de Gibbs estándar	kJ/kg
H°	Entalpía estándar de formación	kJ/kg
K_{DR}	Constante de Dudinin-Radushkevich	kJ^2/kg^2
K_C	Constante de equilibrio de adsorción	
K_F	Constante de Freundlich	$mg^{1-1/n}/L^{1/n}, 1/g$
K_L	Constante de Langmuir	L/mg
K_{RP}	Constante de Redlich Peterson	L/g
k_1	Constante cinética de pseudo primer orden	$1/s$
k_2	Constante cinética de pseudo segundo orden	$g_s/mg_i s$
k_a	Constante de adsorción	$g_s/mg_i s$
k_d	Constante de desorción	$g_s/m^3_f s$
k_L	Coefficiente de transferencia de masa interfacial	$m^3_l/m^2_c s$
m_s	Masa de adsorbente	g
n	Intensidad de adsorción "Isoterma de Freundlich"	
q_i	Concentración de i en la fase sólida	mg_i/g_s
q_{i0}	Concentración inicial de i en la fase sólida	mg_i/g_s
q_{ie}	Concentración de i en la fase sólida al equilibrio	mg_i/g_s
q_{imax}	Concentración máxima de i en la fase sólida	mg_i/g_s
q_{RhB}	Concentración de Rodamina B en la fase sólida	mg_{RhB}/g_s
q_{RhB0}	Concentración inicial de Rodamina B en la fase sólida	mg_{RhB}/g_s
q_{RhBe}	Concentración de Rodamina B en la fase sólida al equilibrio	mg_{RhB}/g_s

q_{RhBmax}	Concentración máxima de Rodamina B en la fase sólida	mg_{RhB}/g_s
q_θ	Concentración de sitios activos vacantes	
R	Constante de los gases ideales	$kJ/kg\ K$
r_a	Rapidez de adsorción	$g_s/mg_i\ s$
r_d	Rapidez de desorción	$g_s/mg_i\ s$
S°	Entropía estándar de adsorción	kJ/kg
T	Temperatura	K
t	Tiempo	S, min, h
V_f	Volumen de la fase fluida	L
CA	Carbón activado	
ZN	Zeolita natural	

Capítulo 1

1. Introducción

Una de las principales preocupaciones sociales es la protección y conservación de los recursos naturales, donde se destaca al agua, como bienpreciado y escaso. Esto lleva a tener un uso adecuado y reciclaje de ésta. La eliminación de moléculas refractarias de los sistemas acuáticos es muy importante desde el punto de vista ambiental. Debido a la gran toxicidad de los colorantes sintéticos por contener en su estructura grupos azo-aromáticos que no pueden ser eliminados por los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales y esto ha generado mucha preocupación con respecto a su uso, por lo tanto, la investigación de métodos y tecnologías específicas para eliminar los colorantes de diferentes tipos de corrientes de aguas residuales es de suma importancia en la actualidad (Lata et al. 2008).

Los procesos convencionales para el tratamiento de agua potable y residual están enfocados a la eliminación de productos químicos y microbianos que representan un peligro para la salud pública y ambiental. Sin embargo, la eficiencia de estos procesos es cada vez más limitada debido a dos desafíos que se han tenido desde hace varios años. El primero relacionado con la necesidad de mejorar la calidad del agua destinada para el consumo humano. El segundo, relacionado con la disminución de recursos y la reutilización de aguas residuales, debido al crecimiento demográfico y al desarrollo industrial (Am Water Works Res, Langlais, Reckhow, & Brink, 1991). La industrialización y urbanización acelerada en los países desarrollados y también cada vez más en los países emergentes y en desarrollo, están estrechamente vinculados con el espacio natural, por lo que se denota cada vez más que dicha interacción afecta progresivamente el medio ambiente a diario. Con el creciente desarrollo tecnológico, las industrias han incrementado su habilidad de obtener beneficios, sin embargo, han ocasionado un efecto perjudicial y dañino al planeta. Debido a que estos problemas no se han resuelto de la mejor manera la implementación de regulaciones es cada vez más estricta y demandan reducir los niveles máximos de contaminantes permisibles en las aguas residuales.

La liberación al medio ambiente de cantidades esenciales de colorantes sintéticos ha planteado desafíos a los científicos ambientales. Varios métodos como la adsorción, la

coagulación, la oxidación avanzada y la separación por membrana se utilizan en la eliminación de colorantes de las aguas residuales (Gupta and Suhas 2009). La adsorción es uno de los procesos más efectivos de tratamiento avanzado de aguas residuales que emplean las industrias para reducir los contaminantes inorgánicos/orgánicos peligrosos presentes en los efluentes (Kant 2013). Muchas industrias textiles utilizan carbón activado comercial para el tratamiento de residuos de colorantes. La investigación actual se centra en la necesidad de una alternativa al carbón activado comercial como el adsorbente rentable pero potencial. Muchos investigadores han informado sobre la viabilidad de utilizar varios adsorbentes de bajo costo derivados de materiales naturales, desechos sólidos industriales, subproductos agrícolas como precursores de carbones activados de bajo costo y con capacidades de adsorción similares a los comerciales (Rehman, Kim, and Han 2012).

Dentro de las alternativas de materiales de bajo costo, las zeolitas naturales son económicamente atractivas debido a que son abundantes y son materiales altamente porosos con propiedades fisicoquímicas valiosas, tales como, intercambio iónico, tamiz molecular, catálisis y adsorción. El uso de zeolitas naturales para aplicaciones ambientales está adquiriendo un gran interés debido a sus propiedades y a su fácil preparación y regeneración. Las zeolitas naturales son adsorbentes prometedores para propósitos de purificación del ambiente (S. Wang and Peng 2010).

En el Capítulo 1 se presenta el contenido de este trabajo, donde se realizó una evaluación del comportamiento de adsorción del colorante Rodamina B (RhB) en un carbón activado (CA) proveniente de cáscara de coco comercial y una zeolita natural (ZN) de bajo costo y abundante en México. Primero se llevó a cabo una parte experimental a nivel laboratorio, cuyos resultados fueron utilizados para desarrollar modelos de equilibrio de adsorción y cinética de adsorción intrínseca y aparente.

En el Capítulo 2 se presente la revisión bibliográfica del proceso de adsorción para la remoción de moléculas refractarias. Se da una clasificación general de los colorantes y los tratamientos que se utilizan para removerlos. Se presentan la descripción de los mecanismos de adsorción mediante la caracterización del equilibrio de adsorción, cinética de adsorción y fenómenos difusivos para diferentes sistemas de adsorción.

En el Capítulo 3 se plantea el problema de estudio, se establecen el objetivo general y los objetivos particulares. En el Capítulo 4 se ilustran las características de los materiales,

los equipos de laboratorio y sistemas experimentales, y se describen los experimentos realizados con carbón activado y zeolita natural para el estudio del equilibrio de adsorción, la cinética de adsorción y el transporte de masa intra-partícula. Así también se presentan los modelos de isothermas de adsorción y modelos cinéticos de adsorción.

El Capítulo 5 contiene el análisis de resultados obtenidos de la caracterización de un CA y una ZN como adsorbentes del colorante RhB, y se presentan las discusiones sobre los experimentos de equilibrio, cinéticos y el efecto de la difusión. También se presentan las predicciones de las isothermas de adsorción y modelos cinéticos, por último, se presenta la comparación de los resultados entre los dos adsorbentes. Finalmente, en el Capítulo 6 se presentan las conclusiones globales de este trabajo de investigación, así como las perspectivas que pueden contribuir al enriquecimiento del mismo, ambas basadas en la experiencia y los resultados obtenidos.

Capítulo 2

2. Revisión Bibliográfica

En este capítulo se revisan los fundamentos e investigaciones previas. Se divide en tres secciones, en la primera sección se presenta una definición general de los colorantes y los diferentes tipos de tratamientos que se utilizan para la eliminación de estos. En la segunda sección se presenta una breve explicación del proceso de adsorción y se describen los fenómenos termodinámicos, de equilibrio, cinéticos y el efecto de la difusividad del proceso. Finalmente, en la tercera sección se presenta información sobre carbones activados y zeolitas naturales como tecnologías alternativas para el tratamiento de aguas residuales.

2.1. Colorantes

Las primeras civilizaciones usaban colorantes naturales extraídos de plantas, animales y minerales los cuales eran empleados para teñir ropa, pintar pieles y fabricar objetos religiosos y recreativos. Las sustancias vegetales más empleadas eran: palo de Campeche, cúrcuma, índigo natural y la cochinilla. En el año de 1856 empezó la era de los colorantes sintéticos, a partir de descubrimiento de William Henry Perkin, quien logró obtener el colorante púrpura de oxidación de la anilina con ácido crómico (Gordon & Gregory, 1986).

Los colorantes son compuestos orgánicos fluorescentes que imparten color a una sustancia incolora o a un sustrato por medio de una absorción selectiva de luz. Son altamente solubles en agua pero la mayoría no son biodegradables, ya que están formados por tres grupos funcionales, los cromóforos que proporciona el color a la molécula por medio de la absorción de la luz, los auxocromos que intensifican el color y le dan afinidad a la fibra y por último, el solubilizador que le da afinidad a solventes diversos y está en presencia de iones como $-SO_3^-Na^+$, $-NH_3^+Cl^-$, $-SO_2^-NH_2^+$, $-O^+Na^+$ (Gordon & Gregory, 1986).

Los colorantes se usan ampliamente en muchos campos de tecnología avanzada como en la industria textil, papel, industrias de curtido de cuero, procesamiento de alimentos, plásticos, cosméticos, caucho, impresión y tintes (Bensalah et al., 2009), (Dawood, Sen, and Phan 2014). También se emplean en el rastreo de aguas subterráneas, para la determinación del área superficial específica de lodos activados, aguas residuales, etc. (Field et al. 1995), (He and Tebo 1998). Sus descargas hacia la hidrósfera poseen una fuente significativa de

contaminación debido a su naturaleza recalcitrante. En datos actualizados, se conocen más de 100, 000 colorantes comerciales con una producción anual de más de 7×10^5 toneladas/año (Sen, Afroze, and Ang 2011). El consumo total mundial de colorantes en la industria textil es de más de 10,000 toneladas/año y aproximadamente se descargan 100 toneladas por año en las corrientes de agua (Yagub, Sen, and Ang 2012), se desconocen los datos exactos sobre la cantidad de colorantes descargados de diversos procesos al medio ambiente.

Existen varios estudios que han evaluado los daños que provocan los colorantes en el ecosistema y se ha encontrado que pueden causar varios problemas en el agua: (i) graves efectos en los organismos vivos dependiendo de la concentración del colorante y del tiempo al que hayan estado expuestos; (ii) tinción anormal en el agua debido a que son altamente visibles; (iii) la capacidad de los colorantes para absorber la luz solar que entra en el agua, afecta drásticamente en el crecimiento de bacterias y perturba su actividad biológica (Pearce, Lloyd, and Guthrie 2003), (Kuo 1992); (iv) el tratamiento de los colorantes es difícil debido a que cuentan con estructuras moleculares diferentes y complejas (Forgacs, Cserhádi, and Oros 2004); (v) los colorantes en las aguas residuales experimentan cambios químicos y biológicos, consumen el oxígeno disuelto en el agua y destruyen la vida acuática (Kadirvelu et al. 2003).

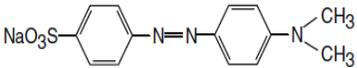
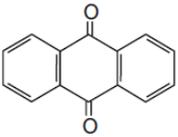
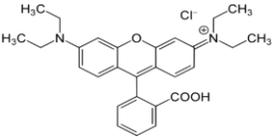
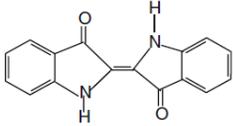
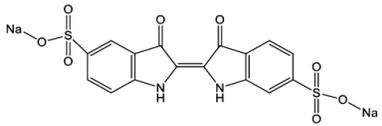
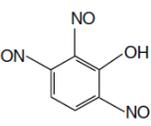
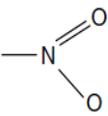
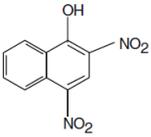
2.1.1. Clasificación de colorantes

Existen varias formas de clasificar los colorantes, pueden ser clasificados en términos de estructura, color y métodos de aplicación (Clarke and Anliker 1980). Sin embargo, debido a la complejidad de la nomenclatura de la estructura química, la clasificación basada en la aplicación es a menudo favorable (Gupta and Suhas 2009). En la Tabla 2.1 se presentan la clasificación basada en la estructura química para los colorantes comunes (Ali 2010) y en la Tabla 2.2 se observa las diferentes aplicaciones basadas en su clasificación. Además de lo anterior, los colorantes también se clasifican en función de su carga de partículas tras la disolución en medio acuoso (Purkait, DasGupta, and De 2005) como, catiónico (todos los colorantes básicos), aniónico (colorantes directos, ácidos y reactivos) y no iónicos (colorantes dispersos).

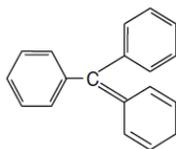
Los colorantes básicos tienen colores de alta intensidad y son muy visibles en muy poca concentración (Clarke and Anliker 1980), (Fu and Viraraghavan 2002). Los colorantes

complejos son generalmente a base de cromo, que es cancerígeno. Pueden afectar la actividad fotosintética en la vida acuática produciendo cáncer, mutaciones y teratógenos en varias especies de peces. Además, también pueden causar graves daños a los seres humanos como disfunción del riñón, el sistema reproductivo, el hígado, el cerebro y el sistema nervioso central (Kadirvelu et al. 2003). Los colorantes azoicos son tóxicos para la biota acuática y se consideran cancerígenos para los seres humanos. De manera similar, los colorantes a base de antraquinona son más resistentes a la degradación y permanece el color durante mucho tiempo en los efluentes (Mohan, Bhaskar, and Karthikeyan 2004). Los colorantes reactivos son solubles en agua, son químicamente estables y tienen baja biodegradabilidad ya que pueden pasar a través de las plantas de tratamiento convencionales por lo que su eliminación es de gran importancia.

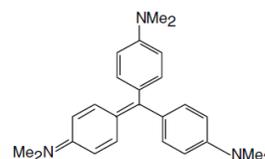
Tabla 2.1 Clasificación de colorantes según la estructura química.

Clase	Enlaces	Ejemplo
Azo	—N=N—	 <p>Naranja de metilo</p>
Antraquinona		 <p>Rodamina B</p>
Índigoide		 <p>Índigo carmín</p>
Nitroso	—N=O	 <p>Verde rápido O</p>
Nitro		

Triarilmetano



Amarillo ácido 24



Violeta básico 3

Tabla 2.2. Clasificación de colorantes basadas en su aplicación.

Clase	Sustrato	Método de aplicación	Estructura química
Ácido	Nylon, lana, seda, papel, tintas y piel	Generalmente de baños neutros a ácidos	Azo, antraquinona, triarilmetano, azina, santeño, nitro y nitroso
Azoico	Algodón, rayón, acetato de celulosa y poliéster	Fibra impregnada con componentes acoplados y tratada con una solución estabilizada de sal de diazonio	Azo
Básico	Poliéster, poliamida, acetato, acrílico y plásticos	Se utilizan baños ácidos	Azo, cianina, hemicianina, azina, diazahemicianina, difenilmetano, santeño, triarilmetano, acridina, oxacina y antraquinona.
Directo	Algodón, rayón, papel, piel y nylon	Se utilizan baños neutros o ligeramente alcalinos que contienen electrolitos	Azo, ftalocianina, estilbeno y oxazina
Disperso	Poliéster, poliamida, acetato, acrílico y plásticos	Aplicados a alta temperatura y presión	Azo, antraquinona, estiril, nitro y benzodifuranona

Fluorescentes	Jabones y detergentes, todos las fibras, aceites, pinturas y plásticos	De la solución, dispersión, o suspensión en una masa	Estilbeno, pirazoles, cumarina y naftalimida
Alimentos	Alimentos, medicinas y cosméticos		Azo, antraquinona, carotenoides y triarilmetano
Mordiente	Lana, piel y aluminio anodizado	Se aplica en conjunción con quelante de sales de Cr	Azo y antraquinona
Natural	Alimentos	Se aplica como colorante mordiente, de tina, solvente, directo o ácido	Antraquinona, flavonoles, flavonas, indigoide
Bases de oxidación	Cabello, piel y algodón	Aminas aromáticas y fenoles oxidados en el sustrato	Anilina y estructuras indeterminadas
Pigmentos	Pinturas, tintas, plásticos y textiles	Impresión en la fibra con trozos de resina o dispersión en la masa	Diazoico, básico, indigoide, ftalocianina y quinacridona
Reactivo	Algodón, lana, seda y nylon	Sitio reactivo reacciona con el grupo funcional de la fibra para enlazarlos covalentemente bajo la influencia de calor y pH (alcalino)	Azoicos, antraquinona, ftalocianina, formazano, oxazine y básico
Solvente	Plásticos, gasolina, barniz, laca, tintas, grasas, aceites y ceras	Disolución en el sustrato	Azoicos, trifenilmetano, antraquinona y ftalocianina
Sulfuro	Algodón y rayón	Sustrato aromático con sulfuro de sodio y se re-oxidian en la fibra a productos que contienen azufre	Estructuras indeterminadas
Colorantes de tina	Algodón, rayón y lana	Solubilizar colorantes insolubles en agua	Antraquinona (incluyendo quinonas)

reduciéndolos con	policíclicas) e
hidrosulfito de sodio	indigoides

2.2. Tratamiento de efluentes

Por lo general, resulta bastante difícil tratar los efluentes textiles debido a que las industrias producen aguas residuales con diversos compuestos de distinta naturaleza. Las aguas residuales coloridas contienen una gran cantidad de sólidos suspendidos, una alta demanda química de oxígeno y el pH es fluctuante, lo cual hace que sean difíciles de tratar (Bhattacharyya and Sarma 2003). Además, los colorantes contenidos en los efluentes pueden variar diariamente e incluso cada hora, estas variaciones oscilan entre 10 y 200 mg/L (Mukesh & Anil, 2005). Hoy en día, existen muchas maneras para tratar los efluentes textiles. El método de tratamiento depende del tamaño de la industria, del tipo de residuos y del grado de tratamiento necesario.

Existen numerosos métodos para tratar los efluentes que contienen colorantes. A pesar de la disponibilidad de muchas técnicas para eliminarlos como la coagulación, oxidación química, proceso de membrana, electroquímica y degradación aeróbica y microbiana anaerobia, cada uno de estos métodos tiene limitaciones inherentes. Las tecnologías se pueden dividir en tres categorías: físicas, químicas y biológicas (Ghoreishi and Haghghi 2003) dependiendo del grado de envenenamiento, estos procesos se dividen en primarios, secundarios y terciarios; los primarios se emplean para la eliminación de sólidos en suspensión y materiales flotantes, los secundarios comprenden tratamientos biológicos convencionales, y los terciarios que son los procesos avanzados donde se eliminan impurezas (compuestos refractarios) que los tratamientos secundarios no logran eliminar totalmente (Ramalho, 2003). En la Figura 2.1 se resumen en seis categorías las principales tecnologías utilizadas para la eliminación de estos contaminantes. Todos estos métodos tienen sus ventajas y desventajas, en la Tabla 2.3 se presentan algunas de ellas (Salleh et al. 2011).

Tabla 2.3. Ventajas y desventajas de los métodos para la remoción de colorantes.

Métodos	Ventajas	Desventajas
Métodos químicos		
Oxidación	Simplicidad de aplicación	(H ₂ O ₂) necesita ser activada por algún medio
Reactivo fentón (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	El reactivo fentón es un medio químico adecuado	Generación de lodos
Ozonación	El ozono se puede aplicar en estado gaseoso y no aumenta el volumen de aguas residuales y lodos	Vida media-corta (20 min)
Fotoquímico	No se produce lodo y se reducen los malos olores	Formación de productos
Electroquímicos	Sin consumos de productos químicos y sin acumulación de lodos	Las corrientes relativamente altas causan una disminución directa en la eliminación del colorante
Métodos biológicos		
Decoloración por hongos	Los hongos pueden degradar los colorantes usando enzimas	La producción de enzimas también ha demostrado ser poco confiable
Cultivos microbianos (bacterias mixtas)	Se decoloran en 24-30 h	En condiciones aeróbicas los colorantes azoicos no se metabolizan fácilmente
Adsorción por biomasa microbiana viva/muerta	Ciertos colorantes tienen una afinidad particular por unirse a especies microbianas	No es efectivo para todos los colorantes
Degradación anaeróbica	Permite que los colorantes azo y otros solubles en agua se decoloren	La descomposición anaerobia produce metano y sulfuro de hidrógeno
Métodos físicos		
Adsorción por carbón activado	Buena remoción de gran variedad de colorantes	Muy costoso

Filtración de membrana	Remueve todos los tipos de colorantes	Producción de lodos concentrados
Intercambio iónico	Regeneración: sin pérdida de adsorbente	No es efectivo para todos los colorantes
Coagulación	Económicamente factible	Alta producción de lodos

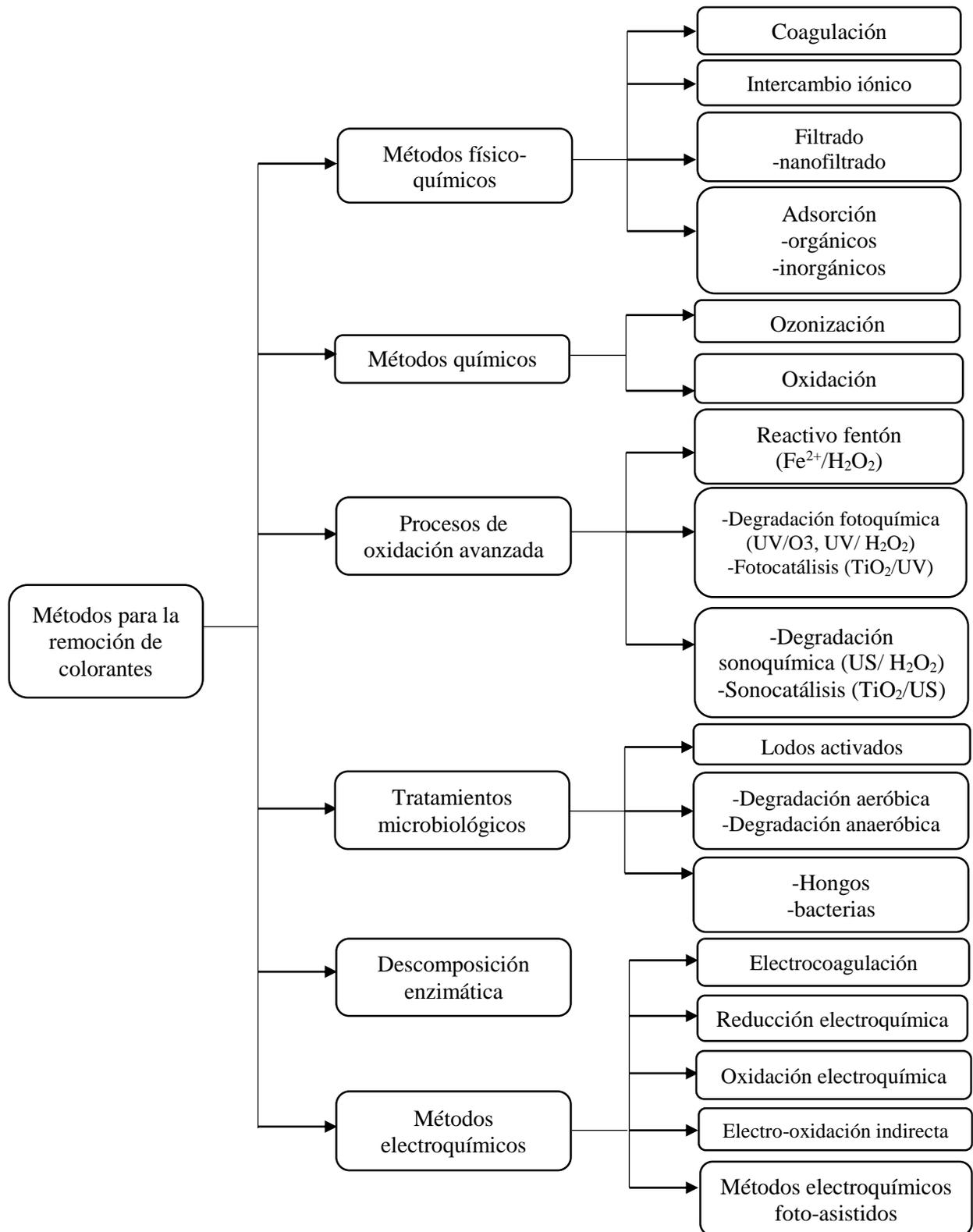


Figura 2.1. Principales métodos para la remoción de colorantes.

2.3. Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación o concentración de sustancias en una superficie o interfase (Noll, Gounaris, & Hou, 1992). El compuesto que se adsorbe se le llama adsorbato y la fase donde ocurre la adsorción se conoce como adsorbente. El proceso de adsorción se puede clasificar en dos tipos basándose en el grado de atracción entre el adsorbente y el adsorbato:

- Adsorción física o fisisorción
- Adsorción química o quimisorción

La adsorción física se lleva a cabo por medio de fuerzas de Van der Waals, por su naturaleza esta unión suele ser bastante débil y la adsorción física puede ser reversible, ya que la unión puede romperse por cambios en parámetros como la temperatura, presión o concentración. La adsorción física puede ser de dos tipos: monocapa y multicapa. Por otro lado, la adsorción química es el resultado de la interacción química entre una molécula de adsorbato y la superficie del adsorbente (Satterfield 1991), haciendo que este tipo de adsorción sea irreversible. Este último tipo de adsorción es de gran interés en catálisis, pero raramente se usa para separaciones. La adsorción es un proceso selectivo, dicha selectividad se debe a las diferencias entre: peso molecular o tamaño, forma del adsorbato, polaridad y carga electrostática.

La mayor parte de los adsorbentes son materiales altamente porosos y la adsorción tiene un lugar fundamentalmente en el interior de las partículas sobre las paredes de los poros. La mayoría de los adsorbentes industriales poseen una estructura muy compleja que consiste en diferentes formas y tamaños de poro. De acuerdo con la IUPAC (Sing, y otros, 1985) la porosidad se clasifica en tres grupos: los microporos que constan de un diámetro menos a 2 nm; los mesoporos constan de un diámetro entre 2 y 50 nm y los macroporos con un diámetro mayor a 50 nm.

Existen varios tipos de adsorbentes que tienen orígenes químicos, biológicos o naturales los cuales han mostrado ser efectivos para remover contaminantes de las aguas residuales. El proceso de adsorción tiene muchas ventajas como:

- Flexibilidad en costo del adsorbente.
- Fácil disponibilidad del adsorbente.

- Bajos costos de operación.
- Facilidad de operación en comparación con otros procesos.
- Re-uso del adsorbente después de ser regenerado.
- Habilidad para remover contaminantes complejos que generalmente no son posibles con otros métodos.
- No ocasiona daño al ambiente.

Las desventajas son:

- Por lo general se emplea operación por lotes.
- En algunos casos el adsorbente tiene que ser regenerado.
- Hay pérdida en la calidad del producto, por ejemplo, en una corriente a tratar puede que no sólo se adsorba la molécula problema, sino que también atrape a otras.

Debido a su fácil operación, el proceso de adsorción se ha usado ampliamente para el tratamiento de aguas residuales (Garg et al. 2004). Los estudios que evalúan la capacidad de los adsorbentes se llevan a cabo en su mayoría en sistemas por lote a nivel laboratorio evaluando el efecto de diferentes parámetros (concentración inicial del adsorbato, temperatura, dosis del adsorbente, tamaño de partícula, pH de la solución, etc.) en el proceso.

Los mecanismos involucrados en el proceso de adsorción se pueden clasificar en tres grupos: equilibrio, cinéticos y difusivos. Así como en cualquier proceso químico las distintas fases o especies presentes en él, pueden presentar estados de equilibrio. De igual modo ocurre en el caso de la adsorción. Es por eso que, cualquier proceso de adsorción puede caracterizarse mediante la curva de equilibrio correspondiente. La cual vendrá dada para condiciones concretas de presión y temperatura, se conoce como isoterma de adsorción. La eficacia del proceso depende del equilibrio sólido-fluido, de ahí que sea imprescindible para la caracterización y modelado del proceso. En el mecanismo cinético se gobierna la velocidad de transferencia de soluto de una fase a otra. Por último, el mecanismo difusivo se puede dar en dos formas: difusión del soluto desde el seno de la fase fluida hasta la superficie externa del adsorbente y difusión de las moléculas hasta el interior de los poros para alcanzar la superficie activa.

2.4. Termodinámica en la adsorción

La cantidad total de calor desprendido en la adsorción de una cantidad definida de adsorbato en un adsorbente, se denomina calor de adsorción (Weber, 1972). El efecto de la temperatura es un parámetro físicoquímico significativo del proceso de adsorción porque la temperatura cambiará la capacidad de adsorción del adsorbente. Si la cantidad de adsorción aumenta con el aumento de la temperatura, entonces la adsorción es un proceso endotérmico. Esto puede deberse a una mayor movilidad de las moléculas del colorante y a un aumento en el número de sitios activos para la adsorción con el aumento de la temperatura. Mientras que la disminución de la capacidad de adsorción con el aumento de la temperatura indica que la adsorción es un proceso exotérmico. Esto puede deberse a que el aumento de la temperatura disminuye las fuerzas de adsorción entre las especies del colorante y los sitios activos en la superficie del adsorbente como resultado de la disminución de la cantidad de adsorción (Yagub et al. 2014).

Puesto que el proceso de adsorción es espontáneo, la energía libre de Gibbs debe disminuir al pasar el adsorbato de la fase fluida a la adsorbida $\Delta G < 0$. Por otra parte, la entropía también debe disminuir $\Delta S < 0$, ya que durante la adsorción las moléculas pasan de la fase fluida donde existe un aparente desorden a la fase sólida donde dicho desorden disminuye debido a la reducción de los grados de libertad, como consecuencia de la adsorción (Han et al. 2009). La ecuación que relaciona las variaciones de energía libre de Gibbs con la de entalpía y con la entropía como función de la temperatura está dada por:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0 \quad (2.1)$$

La ecuación de Van't Hoff proporciona información sobre el efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio de adsorción y se representa en forma lineal por la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = -RT^\circ \ln K_{eq} \quad (2.2)$$

donde ΔG° es la energía libre de Gibbs estándar (J/mol), R es la constante de los gases ideales (J/mol K), T la temperatura (K) y K_{eq} la constante de equilibrio de adsorción. La constante de equilibrio de adsorción K_{eq} es específica para cada sistema de adsorbato-adsorbente y puede ser determinada mediante experimentos de isotermas de adsorción (Dhar, Conway, and Joshi 1973), (Grchev et al. 1991), (Sevim et al. 2011). De acuerdo con el grado

de interacción que existe entre el adsorbente y el adsorbato, la adsorción puede ocurrir por dos procesos distintos: fisisorción y quimisorción.

La fisisorción es similar a la condensación. El proceso es exotérmico y el calor de reacción es relativamente pequeño, del orden de 1 a 40 kJ/mol. Como se mencionó anteriormente, las fuerzas de atracción entre las moléculas del adsorbato y la superficie sólida son débiles, son tipo de fuerzas Van der Waals que consisten en interacciones entre dipolos permanentes, entre un dipolo permanente y un dipolo inducido, y/o entre átomos y moléculas neutrales. La cantidad de adsorbato adsorbida disminuirá rápidamente al aumentar la temperatura, y por arriba de la temperatura crítica solo se adsorberán cantidades muy pequeñas de sustancia (Scott Fogler, 2008).

La quimisorción es el tipo de adsorción que afecta la velocidad de reacción química, aquí los átomos o moléculas adsorbidas se sujetan a la superficie por fuerzas del mismo tipo que las que ocurren entre átomos unidos en las moléculas. El resultado es que la estructura electrónica de la especie quimisorbida se perturba de forma importante y se vuelve en extremo reactiva. La quimisorción es un proceso exotérmico y los calores de adsorción suelen ser de la misma magnitud que el de una reacción química, es decir, mayores a 40 kJ/mol (Scott Fogler, 2008).

Diversos autores han estimado los parámetros termodinámicos (ΔG° , ΔH° y ΔS°) de los adsorbentes que estudian para tener un mejor entendimiento del comportamiento termodinámico en la interacción entre adsorbato y adsorbente. A continuación, se mencionan algunos para carbón activado y zeolita natural.

2.4.1. Carbón activado

Gad & El-Sayed (2009) obtuvieron mayor adsorción del colorante Rodamina B sobre carbón activado proveniente de médula de bagazo, confirmando la naturaleza endotérmica del proceso de adsorción a diferentes temperaturas 20, 35, 50 y 70 °C. El valor positivo del cambio de entalpía ($\Delta H^\circ = 4.151$ kJ/mol) sostiene la naturaleza endotérmica del proceso de adsorción para este tipo de material. El valor positivo del cambio de entropía ($\Delta S^\circ = 65.786$ J/mol K) refleja que la Rodamina B no pierde tantos grados de libertad sobre la superficie del adsorbente. A pesar de ser endotérmico el proceso, la espontaneidad se redujo en el

cambio en la energía de Gibbs del sistema. Los valores variaron en el rango de -7.939 a -26.729 kJ/mol.

Da Silva Lacerda et al. (2015) estimaron los parámetros termodinámicos para tres diferentes carbones activados provenientes de: hojas de palma carnauba, palma de macauba y cáscaras de nuez de pino a diferentes temperaturas de 25, 35 y 45 °C para remover el colorante Rodamina B. Se observó que los valores del cambio en la energía libre de Gibbs para todos los carbones activados fueron negativos ($\Delta G^\circ = -1.013$ a -10.471 kJ mol⁻¹) y también cabe señalar que los valores de la ΔG° son negativos con el aumento de la temperatura, lo que implica que el proceso es más espontáneo a temperaturas más altas. Los valores de ΔH° fueron positivos para todos los carbones ($\Delta H^\circ = 0.604$ a 38.916 kJ/mol), lo que indica que el proceso de adsorción es endotérmico. Los valores positivos de la entropía, ($\Delta S^\circ = 9.509$ a 142.377 J/mol K), sugieren que la molécula tiene ciertos grados de libertad en la interfaz sólido/solución durante la adsorción en los diferentes carbones activados.

Hayeeye et al. (2017) obtuvieron los parámetros termodinámicos de la adsorción del colorante Rodamina B en la mezcla de gelatina con carbón activado compuesto se determinaron a partir de experimentos a varias temperaturas 30, 40, 50 y 60 °C. Los valores negativos del $\Delta G^\circ = -0.98$ a -3.29 kJ/mol muestra que la adsorción es un proceso espontáneo y factible. Por otra parte, los valores positivos de $\Delta H^\circ = 21.94$ kJ/mol y $\Delta S^\circ = 0.051$ kJ/mol K indican la naturaleza endotérmica y el aumento de la aleatoriedad de las moléculas en la solución/sólido en las interfases durante la adsorción del colorante Rodamina B.

2.4.2. Zeolita natural

Yousef et al. (2011) determinaron los parámetros termodinámicos de la adsorción de fenol sobre toba zeolítica a diferentes temperaturas 25, 35, 45 y 55 °C. Los valores negativos de $\Delta G^\circ = -8.42$ a -8.58 kJ/mol elucidaron la naturaleza espontánea del proceso de adsorción. En general, los valores son cercanos entre sí, lo que indica que dicha espontaneidad es independiente de la temperatura. El valor de $\Delta H^\circ = -10.16$ kJ/mol demuestra la naturaleza exotérmica de la adsorción. El valor de $\Delta S^\circ = -0.0053$ kJ/mol K sugiere que la organización del adsorbato en la interfaz del sólido/solución se vuelve menos aleatoria, perdiendo la molécula grados de libertad sobre la superficie del adsorbente. También se supone que el cambio del valor de la entropía está relacionado con el desplazamiento de las moléculas de

agua adsorbidas por el adsorbato. En este estudio, el valor negativo de la entropía puede revelar que la superficie de la zeolita no prefiere las moléculas de fenol a las moléculas de agua adsorbidas.

Che-Galicia et al. (2014) estimaron los parámetros termodinámicos de la adsorción de colorante Rodamina B sobre una zeolita natural a diferentes temperaturas 20, 35 y 50 °C. El valor promedio estimado de ΔG° fue -16.8 kJ/mol indicando una adsorción espontánea. Este proceso espontáneo fue consecuencia de la exotermicidad del proceso de adsorción ($\Delta H^\circ = -15.7$ kJ/mol) y de un desorden de adsorción favorable de la Rodamina B en la zeolita natural ($\Delta S^\circ = 3.7$ J/mol).

2.5. Equilibrio de adsorción

El equilibrio de adsorción se presenta cuando el adsorbato contenido en la fase fluida ha estado suficiente tiempo en contacto con la fase sólida, y así se alcanza un equilibrio dinámico de concentraciones en la interfase adsorbato-adsorbente (Foo and Hameed 2010). Las isothermas de adsorción ayudan a determinar las propiedades de los adsorbentes como el volumen y tamaño de poro, la energía de distribución y el área superficial específica. También pueden ser utilizadas para obtener información referente al mecanismo de desorción que está ligado estrechamente con las interacciones de las moléculas del adsorbato y adsorbente.

Por lo tanto, la eficiencia de un adsorbente puede estimarse a través de las isothermas de adsorción. La interpretación correcta de las isothermas de adsorción experimentales se puede realizar en función de ecuaciones matemáticas, estas ecuaciones se derivan suponiendo un modelo físico ideal para el sistema de adsorción que deriva de las observaciones experimentales. Las isothermas de adsorción proporcionan información valiosa, en primer lugar, ayudan a determinar la posibilidad de alcanzar un alto nivel de pureza para un adsorbente, esto es importante cuando existen varias impurezas, lo cual hace que una o más lleguen a adsorberse. En segundo lugar, las isothermas de adsorción permiten calcular la cantidad de sustancias adsorbidas en el equilibrio (q_e) y también pueden ser usadas para predecir el comportamiento relativo de diferentes tipos de adsorbentes.

Existen diferentes tipos de isothermas de adsorción, las más comunes se obtienen para sistemas en los cuales la adsorción conduce a la deposición de una capa simple de moléculas

de soluto en la superficie del sólido. Ocasionalmente se forman capas multimoleculares en la superficie del sólido, por lo tanto, deben utilizarse modelos de adsorción más complejos para una adecuada descripción del fenómeno.

Se han desarrollado varios modelos para describir estas relaciones, los cuales son: la de Langmuir, la de Freundlich, la de Brunauer-Emmett-Teller, la de Redlich-Peterson, la de Dubinin-Radushkevich, la de Temkin, la de Toth, la de Koble-Corrigan, la de Sips, la de Colina, la de Flory-Huggins, la de Radke-Prausnitz entre otras (Foo and Hameed 2010), (Vimonses et al. 2009).

A continuación, se describen las generalidades de las isothermas comúnmente utilizadas y sus respectivos modelos:

Isoterma de Langmuir: fue desarrollada por Irving (Langmuir, 1918). El modelo teórico en que se basa fue desarrollado a partir de argumentos cinéticos simples correspondientes a la adsorción de gases y considera lo siguiente:

- Las moléculas se adsorben sobre un número determinado de sitios localizados en posiciones fijas.
- Cada sitio de adsorción acepta solamente una molécula y se disponen en forma de monocapa.
- Todos los sitios son energéticamente equivalentes.
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- La velocidad de adsorción es proporcional a la concentración libre y a la fracción desocupada de los sitios de adsorción y la velocidad de desorción es proporcional a la fracción ocupada de dichos sitios. Ambas velocidades en el equilibrio son iguales.

La ecuación propuesta por Langmuir se aplica tanto para la adsorción física y química, y puede ser usada para describir las condiciones de equilibrio para diferentes sistemas de adsorbato-adsorbente, y está descrito por la siguiente ecuación:

$$q_{ie} = \frac{q_{imax}K_L C_{ie}}{1 + K_L C_{ie}} \quad (2.3)$$

donde q_{ie} es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de adsorbente (mg/g), C_{ie} es la concentración de equilibrio del adsorbato en la solución (mg/L), K_L es la constante de Langmuir relacionada con la afinidad de los sitios de enlace y la energía de

adsorción y q_{imax} es un parámetro que caracteriza la capacidad máxima de adsorción (mg/g). La afinidad de adsorción en la isoterma de Langmuir puede ser expresada por la constante adimensional R_L , definida como:

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_{i0}} \quad (2.4)$$

donde el valor de $R_L = 0$ indica adsorción irreversible, $0 < R_L < 1$ indica que la adsorción es favorable y puede ser descrita por la isoterma de Langmuir, $R_L = 1$ indica el comportamiento de una isoterma de tipo lineal y $R_L > 1$ indica que la isoterma de adsorción es poco favorable.

Isoterma de Freundlich: la relación de equilibrio en adsorbentes se puede describir mediante la relación de Freundlich, siempre y cuando (Freundlich, 1906), (Zhang et al. 2010):

1. No exista asociación o disociación de las moléculas después de ser adsorbidas en la superficie.
2. Una completa ausencia de quimisorción.

Por lo tanto, para que las isotermas de Freundlich sean válidas, la adsorción debe ser puramente un proceso físico sin cambio en la configuración de las moléculas. Freundlich propuso la siguiente ecuación:

$$q_{ie} = K_F C_{ie}^{1/n} \quad (2.5)$$

donde q_{ie} es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de adsorbente (mg/g), C_{ie} es la concentración de equilibrio del adsorbato en la solución (mg/L), K_F es un parámetro relacionado con la capacidad de adsorción y n es un parámetro que caracteriza la heterogeneidad del sistema o la intensidad de adsorción.

La isoterma de Freundlich puede ser derivada suponiendo una superficie heterogénea con adsorción en cada sitio que obedece la ecuación de Langmuir. De acuerdo con la ecuación de Freundlich, la cantidad adsorbida incrementa infinitamente con el incremento de la concentración o presión. Por lo tanto, esta isoterma presenta la desventaja de que no predice la saturación, de forma asintótica, del adsorbente a alta concentración de soluto ni se reduce al comportamiento lineal a baja concentración del mismo. Por esta razón, la utilización de la isoterma de Freundlich se encuentra limitada a un intervalo determinado de concentración.

Isoterma de Dubinin-Radushkevich: considera que el proceso de llenado de los microporos se produce tal como un líquido llena una botella, de manera que el concepto de superficie específica se reemplaza por el volumen de microporo. Una de las características únicas del modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich se encuentra en el hecho de que es dependiente de la temperatura y dicho modelo se representa por la siguiente ecuación (Foo and Hameed 2010):

$$q_{ie} = q_{imax} \exp(K_{DR} \varepsilon_{DR}^2) \quad (2.6)$$

donde q_{ie} es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de adsorbente (mg/g), K_{DR} es la constante de Dubinin-Radushkevich para el equilibrio entre fases, q_{imax} es un parámetro que caracteriza la capacidad máxima de adsorción (mg/g) y ε_{DR} es el parámetro que correlaciona la temperatura con la capacidad de adsorción del adsorbente por medio de la siguiente ecuación:

$$\varepsilon_{DR} = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{ie}} \right) \quad (2.7)$$

donde R es la constante de los gases ideales (J/mol K), T la temperatura (K) y C_{ie} es la concentración de equilibrio del adsorbato en la solución (mg/L). El modelo de la isoterma de Dubinin-Radushkevich se utiliza normalmente para describir la adsorción de vapores en sólidos microporosos a condiciones supercríticas, ofreciendo resultados satisfactorios cuando la concentración del adsorbato es alta (Foo and Hameed 2010).

Isoterma de Redlich-Peterson: acopla las consideraciones de los mecanismos de adsorción de las isotermas de Langmuir y Freundlich, por lo que el mecanismo de adsorción es un híbrido que no sigue el postulado ideal de adsorción en una monocapa. El modelo de esta isoterma considera una dependencia lineal de la concentración del adsorbato en fase sólida y se representa por la siguiente ecuación (Foo and Hameed 2010), (Sevim et al. 2011):

$$q_{ie} = \frac{K_{RP} C_{ie}}{1 + a_{RP} C_{ie}^{E_{RP}}} \quad (2.8)$$

donde q_{ie} es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de adsorbente (mg/g), C_{ie} es la concentración de equilibrio del adsorbato en la solución (mg/L), K_{RP} es la constante de Redlich-Peterson para el equilibrio entre fases, a_{RP} es un parámetro constante (1/mg) y E_{RP} es el factor exponencial que caracteriza la heterogeneidad del sistema o la intensidad de adsorción.

Los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich son comúnmente los más usados para determinar la capacidad de adsorción de diversos adsorbentes para remover colorantes de los efluentes. Diversos autores han estudiado diferentes tipos de carbones activados y zeolitas naturales para remover el colorante Rodamina B. A continuación, se mencionan algunos.

2.5.1. Carbón activado

Gad & El-Sayed (2009) emplearon 5 modelos de isothermas de adsorción (Langmuir, Freundlich, Temkin, Harkins-Jura y Halsey) para determinar la capacidad máxima de adsorción sobre el carbón activado proveniente de médula de bagazo para remover el colorante Rodamina B, bajo las condiciones de: pH de 5.7, diámetro de partícula de 0.25 mm, a las temperaturas de 20, 35, 50 y 70 °C y un rango de concentración inicial de 100-600 mg/L. Donde el valor más alto de q_{RhBmax} fue 263.85 mg/g obtenido por la isoterma de Langmuir, indicando que existe una monocapa del adsorbato en la superficie del adsorbente a temperatura constante y homogeneidad de la superficie del carbón activado.

Da Silva Lacerda et al. (2015) determinaron la capacidad de adsorción de 3 tipos de carbones activados: hojas de palma carnauba, palma de macauba y cáscaras de nuez de pino para remover el colorante Rodamina B. Se ajustaron los datos experimentales a 2 modelos de isothermas de adsorción (Langmuir y Freundlich) bajo las condiciones de: un rango de concentración de 65 a 140 mg/L y a diferentes temperaturas de 25, 35 y 45 °C. Donde los valores de q_{RhBmax} que encontraron estuvieron en el rango de 33.08 y 39.98 mg/g para los 3 carbones activados. La isoterma de Freundlich presentó un mejor ajuste a los datos experimentales en todos los casos, esto dice la heterogeneidad de la superficie de los carbones activados.

Hayeeye et al., (2017) obtuvieron la capacidad de adsorción de la mezcla de gelatina con carbón activado compuesto para remover el colorante Rodamina B, se ajustaron los datos experimentales a 2 modelos de isothermas de adsorción (Langmuir y Freundlich) bajo las condiciones de: una masa de 0.15 g de GE/CA, un rango de concentración inicial de 50 a 550 mg/L, pH de 4 y a las temperaturas de 30, 40, 50 y 60 °C. Donde el valor más alto de q_{RhBmax} es 256.41 mg/g obtenido por la isoterma de Langmuir, indicando que existe un mecanismo de adsorción de monocapa.

2.5.2. Zeolita natural

Meshko et al., (2001) determinaron la capacidad de adsorción de dos adsorbentes: carbón activado granular y zeolita natural para remover dos colorantes básicos, se ajustaron a 2 modelos de isothermas de adsorción (Langmuir y Freundlich) bajo las condiciones de: una masa de 0.5 g de carbón activado granular y 2.0 g de zeolita natural y a una temperatura de 20 °C. Donde los valores de q_{RhBmax} estuvieron en el rango de 159 y 309.02 mg/g para el carbón activado granular y en el rango de 14.91 y 55.86 mg/g para la zeolita natural. La isoterma de Freundlich tuvo mejor correlación entre la teoría y los datos experimentales, lo que indica la heterogeneidad de la estructura del carbón, es decir, la fuerza del enlace creado entre la superficie y el adsorbato no es la misma para todos los sitios.

Yousef et al., (2011) emplearon 4 modelos de isothermas de adsorción (Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Temkin) para determinar la capacidad de adsorción de toba zeolítica para remover fenol, a las temperaturas de 25, 35, 45 y 55 °C, a un valor de pH de 4, a concentraciones iniciales de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 mg/L, velocidad de agitación 150 rpm y con una masa de 0.100 g de toba zeolítica. Donde los valores más altos de q_{RhBmax} fueron 34.5, 24.9, 23.8 y 23.3 mg/g a las temperaturas de 25, 35, 45 y 55 °C, obtenidos mediante la isoterma de Langmuir, lo que sugiere que se forma una cobertura en monocapa del adsorbato en la superficie externa del adsorbente.

Che-Galicia et al., (2014) determinaron la capacidad de adsorción de una zeolita natural para remover el colorante Rodamina B, se ajustaron los datos experimentales a 2 modelos de isothermas de adsorción (Langmuir y Freundlich), bajo las condiciones de: un rango de concentración de 10 a 200 mg/L, a las temperaturas de 20, 35 y 50 °C, con una masa de 0.25 g de zeolita natural. Donde el valor más alto de q_{RhBmax} fue 5.6818 mg/g a la temperatura de 20 °C. La capacidad de adsorción de la zeolita disminuyó al incrementar a medida que aumentaba la temperatura, como resultado de la exotermicidad del proceso de adsorción.

2.6. Cinética de adsorción

El estudio de la cinética de adsorción en las aguas residuales es importante porque permite entender mejor la adsorción. Además, es importante para predecir el tiempo en que el adsorbato será removido de la solución acuosa y así poder diseñar una planta de tratamiento

adecuada. Cualquier proceso de adsorción, si no se hace un diseño adecuado de los experimentos, puede ser controlado por las siguientes etapas (Noll, Gounaris, & Hou, 1992):

Transporte externo: el transporte de masa por difusión de las moléculas del adsorbato desde la fase fluida a la superficie del sólido.

Transporte interno: el transporte del adsorbato en el interior de la partícula por migración de las moléculas de la superficie externa del adsorbente hacia la superficie dentro de los poros y/o por difusión de las moléculas del adsorbato a través de los poros de la partícula.

Proceso de adsorción: las moléculas en los poros son adsorbidas de la solución a la fase sólida. Esta etapa es relativamente rápida, comparada con los dos primeros pasos, por lo tanto, se asume el equilibrio local entre las dos fases.

En el desarrollo de un modelo cinético intrínseco, la adsorción es el mecanismo que controla el proceso de adsorción. Existen diferentes modelos que describen la cinética de adsorción intrínseca, de los cuales los más desarrollados son el modelo de pseudo-primer orden, el modelo de pseudo-segundo orden y el modelo de Langmuir.

Modelo cinético de pseudo-primer orden: propuesto por Lagergren (Lagergren, 1898) describe la rapidez de adsorción de sistemas líquido-sólido. La ecuación correspondiente a una cinética de pseudo-primer orden es irreversible y se deriva considerando que a cada molécula de adsorbato se le asigna un sitio de adsorción en la superficie del material adsorbente (Vimonses et al. 2009), lo cual en términos de rapidez de adsorción se expresa como:

$$\frac{dq_i}{dt} = k_1(q_{ie} - q_i) \quad (2.9)$$

donde q_{ie} es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de adsorbente (mg/g), q_i es la cantidad de soluto adsorbido a un tiempo (mg/g), k_1 es la constante de velocidad de pseudo-primer orden (1/s) y t es el tiempo de contacto.

Modelo cinético de pseudo-segundo orden: desarrollado por Ho & McKay (Ho & McKay, 1999) considera que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos del adsorbente y se considera que la capacidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el adsorbente (Vimonses et al. 2009) por lo tanto, este modelo considera la capacidad de adsorción en el equilibrio y se describe por la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_i}{dt} = k_2(q_{ie} - q_i)^2 \quad (2.10)$$

donde q_{ie} es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de adsorbente (mg/g), q_i es la cantidad de soluto adsorbido a un tiempo (mg/g), k_2 es la constante de velocidad de pseudo segundo orden ($g_{ad}/mg_{sol} s$) y t es el tiempo de contacto.

Modelo cinético de Langmuir: involucra dos fases, la fase fluida y la fase sólida (Mane, Deo Mall, and Chandra Srivastava 2007), este modelo considera que las velocidades de adsorción y desorción del adsorbato en la superficie del adsorbente y se representa mediante las siguientes ecuaciones (Hernández, Corona, and Rojas 2000):

$$r_a = k_a C_i q_\theta \quad (2.11)$$

$$r_d = k_d q_i \quad (2.12)$$

El número máximo de sitios activos en un adsorbente, es la suma de los sitios libres q_θ y los sitios ocupados por el adsorbato q_i y describe como:

$$q_{im} = q_\theta + q_i \quad (2.13)$$

La variación de la concentración en la fase fluida respecto al tiempo está dada por:

$$\frac{dC_i}{dt} = k_d q_i - k_a C_i (q_{im} - q_i) \quad (2.14)$$

Realizando el balance de materia para la superficie sólida se tiene que:

$$\rho_b \frac{dq_i}{dt} = k_a C_i (q_{im} - q_i) - k_d q_i \quad (2.15)$$

Las condiciones iniciales son:

$$t = 0 \quad C_i = C_{i0} \quad (2.16)$$

$$t = 0 \quad q_i = 0 \quad (2.17)$$

donde r_a es la rapidez de adsorción, r_d la rapidez de desorción, k_a es la constante de adsorción, k_d es la constante de desorción, C_i es la concentración de adsorbato en la fase fluida (mg/L), q_i es la cantidad de soluto adsorbido por cada gramo de adsorbente (mg/g), q_{im} es un parámetro que caracteriza la capacidad máxima de adsorción (mg/g), ρ_b es la

densidad de la fase fluida (mg/cm^3), q_θ es el número de sitios activos disponibles para la adsorción y t el tiempo en s.

Comúnmente, los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden son los más utilizados para describir el mecanismo de adsorción y los posibles fenómenos que controlan la velocidad de adsorción, como el transporte de masa inter e intra-partícula y los procesos de reacción química. A continuación, se mencionan algunos estudios cinéticos sobre carbones activados y zeolitas naturales.

2.6.1. Carbón activado

Gad & El-Sayed, (2009) ajustaron el modelo cinético de pseudo-primer orden en el caso de la adsorción del colorante Rodamina B sobre el carbón activado proveniente de médula de bagazo. La constante de velocidad fue independiente de la concentración, pero depende de la temperatura. Al aplicar el modelo cinético de pseudo-segundo orden obtuvieron los valores más altos del coeficiente de correlación y un mejor ajuste a los datos experimentales al variar el pH, diámetro de partícula, concentración inicial y temperatura.

Da Silva Lacerda et al., (2015) ajustaron mediante regresión lineal los datos experimentales a los dos modelos cinéticos más utilizados: el modelo de pseudo-primer orden y el modelo de pseudo-segundo orden para remover el colorante Rodamina B sobre 3 diferentes carbones activados: hojas de palma carnauba, palma de macauba y cáscaras de nuez de pino. El carbón activado de hoja de palma carnauba presentó la tasa más rápida de eliminación del colorante. Obtuvieron valores similares en los coeficientes de correlación en ambos modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, por lo que se enfocaron en los valores de q_{ie} experimental y calculada para saber qué modelo tuvo un ajuste adecuado. Por lo tanto, el que tuvo mejor ajuste fue el modelo de pseudo segundo orden porque los valores de los coeficientes de correlación fueron mayores que 0.99. Se obtuvo un mejor ajuste al modelo de pseudo segundo orden, lo que sugiere que la tasa de adsorción depende más de la disponibilidad de sitios de adsorción que de la concentración del colorante en la solución.

2.6.2. Zeolita Natural

Yousef et al., (2011) obtuvieron que los parámetros cinéticos son útiles para la predicción de la tasa de velocidad de adsorción, en este estudio, la cinética se analizó utilizando dos modelos cinéticos, el modelo de pseudo primer orden y pseudo segundo orden

para remover fenol sobre toba zeolítica. Se obtuvo valores bajos del coeficiente de correlación y notables variaciones entre las capacidades de adsorción entre las experimentales y teóricas, revelan claramente el mal ajuste del modelo de pseudo primer orden. En cambio, los resultados muestran que el modelo de pseudo segundo orden se ajustan bastante bien a los datos experimentales, los valores del coeficiente de correlación alcanzan la unidad y las capacidades de adsorción experimentales y teóricas son similares. Esto indica la aplicabilidad del modelo cinético de pseudo segundo orden para describir el proceso de adsorción de fenol sobre toba zeolítica.

Che-Galicia et al., (2014) estimaron los parámetros cinéticos a partir de aplicar dos modelos cinéticos el de pseudo primer orden y pseudo segundo orden para la remoción del colorante Rodamina B sobre una zeolita natural. Los valores del coeficiente de correlación del rango de 0.9955 a 0.9988 del modelo de pseudo segundo orden indicaron que tuvo mejor ajuste en comparación del modelo de pseudo primer orden y los valores de las capacidades de adsorción son similares entre la experimental y teórica con el modelo de pseudo segundo orden, lo que indica que este modelo describe la adsorción de la Rodamina B sobre la zeolita natural.

2.7. Efecto de la difusión de adsorción

En el estudio de procesos de adsorción donde intervienen dos o más fases y donde una de ellas es una fase sólida, es necesario considerar la difusión del adsorbato en las partículas de adsorbente. Este fenómeno de difusión se puede llevar a cabo por medio de tres mecanismos: difusión de Fick, difusión de Knudsen y difusión superficial. Si los poros del sólido son relativamente grandes y la densidad de la fase fluida es relativamente alta, la transferencia de masa se da por medio de un mecanismo de difusión de Fick. La difusión de Knudsen ocurre cuando el tamaño de los poros es del orden de la trayectoria media libre de una molécula que se difunde. La difusión superficial tiene lugar cuando las moléculas que se han adsorbido se transportan a lo largo de la superficie como consecuencia de un gradiente bidireccional de concentraciones. Generalmente, la difusión superficial tiene un efecto despreciable (SUZUKI and KAWAZOE 1974). En la Figura 2.2 se ilustran los diferentes mecanismos de difusión en partículas de sólido de un adsorbedor.

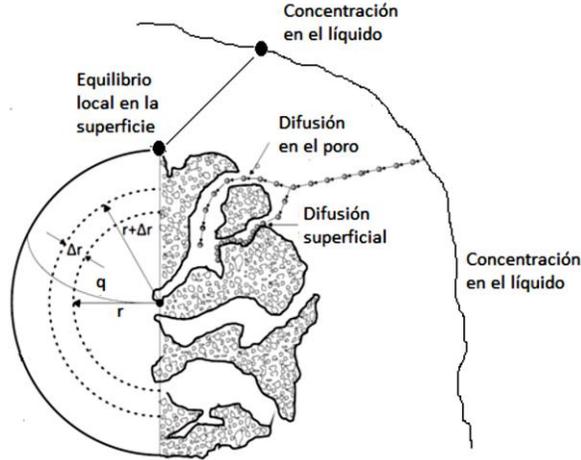


Figura 2.2. Mecanismos de transporte de masa por difusión en una partícula de adsorbente (Guzmán González, 2013).

Con el objetivo de caracterizar los fenómenos de transporte de masa intrapartícula a través de la determinación de la difusividad efectiva (D_{eff}), se acopla un modelo que explica la cinética intrínseca junto con los fenómenos de transporte de masa intrapartículas e interpartículas. Este modelo se expresa de la siguiente manera (Castillo-Araiza et al. 2015):

Fase fluida:

$$\frac{dC_i}{dt} = - \left(\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right) k_L a_V (C_i - C_{is}) \quad (2.18)$$

Fase sólida:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{is}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q_i}{\partial t} = \varepsilon_p D_{eff} \left(\frac{2}{r_p} \frac{\partial C_{is}}{\partial r_p} + \frac{\partial^2 C_{is}}{\partial r_p^2} \right) \quad (2.19)$$

Cinética intrínseca:

$$\rho_p \frac{dq_i}{dt} = k_a C_{is} (q_{ie} - q_i) - k_d q_i \quad (2.20)$$

Las condiciones iniciales son:

$$t = 0 \quad C_i = C_{i0} \quad (2.21)$$

$$t = 0 \quad q_i = 0 \quad (2.22)$$

Las condiciones a la frontera son:

$$r_p = 0; \quad \frac{\partial C_{is}}{\partial r_p} = 0 \quad (2.23)$$

$$r_p = R_p; \quad -\varepsilon_p D_{eff} \frac{\partial C_{is}}{\partial r_p} = (1 - \varepsilon_b) k_L (C_i - C_{is}) \quad (2.24)$$

donde ε_b es la fracción vacía de sistema de adsorción, ε_p es la fracción de porosidad de la partícula, C_{is} es la concentración de RhB en los canales de la partícula porosa, r_p es el

radio de la partícula, a_V es el área total de transferencia de masa interfacial relacionada con las partículas adsorbentes y k_L es el coeficiente de transferencia de masa interfacial.

2.8. Adsorbentes

En las últimas dos décadas se ha demostrado interés en el desarrollo de materiales de tipo químico y biológico. Dentro de los más destacados se encuentran las zeolitas, arcillas, pilares de sol-gel derivados de óxidos metálicos y materiales a base de carbono, por ejemplo: tamices moleculares de carbono, fibras de carbón activado, nano tubos de carbono, etc. (Ralph, 2003). Dentro de la segunda clase se han propuesto mazorcas de maíz, madera, cáscara de arroz, etc. (Allen et al. 2005).

La selección del precursor para el desarrollo de adsorbentes de bajo costo depende de muchos factores. El precursor debe estar disponible de forma gratuita, barato y no peligrosa en la naturaleza. En los últimos tiempos, la atención se ha enfocado en diferentes sólidos naturales, que pueden eliminar contaminantes del agua contaminada a bajo costo. El costo es un parámetro importante para comparar los materiales adsorbentes. En general, se puede suponer que un adsorbente es de “bajo costo” si se requiere poco procesamiento y es abundante en la naturaleza, o material de desecho de otra industria, que ha perdido su valor económico o es un subproducto o valores de procesamiento adicionales. Hay muchos adsorbentes de bajo costo que se han utilizado para la remoción de colorantes. También ciertos productos de desecho de operaciones industriales y agrícolas, materiales naturales y biosorbentes representan adsorbentes alternativos potencialmente económicos, muchos de ellos han sido probados y propuestos para la eliminación de colorantes. El tratamiento de residuos por adsorción con adsorbentes de bajo costo es un área exigente, ya que tiene beneficios dobles, es decir, tratamiento de agua y gestión de residuos (Yagub et al. 2014).

2.8.1. Carbón activado

El carbón activado es uno de los adsorbentes más utilizados para la eliminación de contaminantes de las aguas residuales (Crini 2006). En particular, la efectividad de la adsorción en los carbones activados para la eliminación de una gran variedad de colorantes de las aguas residuales la ha convertido en una alternativa ideal a otras opciones de tratamiento costosas, sin embargo, la desventaja más grande que tienen es que los carbones activados disponibles comercialmente son muy caros.

Varios materiales carbonosos, como el carbón, el lignito, las cáscaras de coco, la madera y la turba se utilizan en la producción de carbonos activados comerciales (Bansode et al. 2003). Sin embargo, la abundancia y la disponibilidad de subproductos agrícolas los convierten en buenas fuentes de materias primas para los carbonos activados. Los subproductos agrícolas son fuentes renovables de materias primas para la producción de carbón activado porque se desea el desarrollo de métodos para reutilizar materiales de desecho. Los residuos de la agricultura y la agroindustria son productos no derivados del cultivo y el procesamiento de productos agrícolas crudos, como arroz, maíz, frijoles y maní (Tsai et al. 2001). La eliminación de subproductos agrícolas es actualmente, un problema económico y ecológico importante, y la conversión de subproductos en adsorbentes, como el carbón activado, representa una posible salida. En la Tabla 2.4 se muestran varios materiales de desecho agrícola para la eliminación de diferentes colorantes de soluciones acuosas en diferentes condiciones de operación (Gad and El-Sayed 2009).

Las altas capacidades de adsorción de los carbonos activados están relacionadas con propiedades tales como el área superficial, la porosidad y los grupos funcionales superficiales. Estas características únicas dependen del tipo de materia prima empleada y del método de activación. Básicamente, hay dos procesos diferentes para la preparación de carbón activado: activación física y química (Ahmadpour and Do 1996). La activación física implica la carbonización del precursor carbonoso seguido de la activación del carbón resultante en presencia de agentes activadores tales como dióxido de carbono o vapor. La activación química, por otro lado, implica la carbonización del precursor en presencia de agentes químicos. En la activación física, es necesaria la eliminación de una gran cantidad de masa de carbono interna para obtener una estructura porosa bien desarrollada, mientras que, en el proceso de activación química, los agentes químicos utilizados son agentes deshidratantes que influyen en la descomposición pirolítica e inhiben la formación de alquitrán, mejorando así el rendimiento del carbón. La activación química tiene más ventajas (Lillo-Ródenas, Cazorla-Amorós, and Linares-Solano 2003), sobre la activación física con respecto a un mayor rendimiento, más área de superficie y un mejor desarrollo de la estructura porosa. También ayuda a desarrollar complejos superficiales oxigenados en la superficie del carbón activado.

Tabla 2.4. Algunos estudios de residuos agrícolas para la remoción de colorante (s) de soluciones acuosas.

Residuo agrícola	Colorante (s)
Mazorca de maíz	Astrazon azul, rojo Erionyl
Cáscara de coco, cáscara de nuez	Azul de metileno
Seda, cáscara de algodón, aserrín de cocotero, mazorca de maíz	Rodamina B, rojo congo, azul de metileno, violeta de metilo, verde malaquita
Cáscara de arroz	Verde malaquita, colorantes básicos, ácidos directos y dispersos, amarillo ácido 36, safranina, azul de metileno
Piel de naranja	Violeta ácida 17
Médula de coco	Violeta ácida, azul brillante ácido, azul de metileno, rodamina B, rojo congo
Cáscaras de plátano y naranja	Naranja de metilo, azul de metileno, violeta de metilo, negro ácido, rojo congo, rodamina B, naranja procion
Médula de plátano	Rojo congo, rodamina B, violeta ácido, azul brillante ácido
Polvo de cáscara de maní	Colorantes básicos, directos y dispersos
Paja de trigo, mazorca de maíz, corteza de corteza	Amarillo cibacron C-2R, rojo cibacron C-2G, azul cibacron C-R, negro remazol B, rojo remazol RB

2.8.2. Zeolitas

Las zeolitas naturales están formadas por aluminosilicatos cristalinos microporosos con estructuras bien definidas que constan de un armazón formado por tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$, unidos a través de los átomos de oxígeno en los vértices (Breck, 1974). El armazón contiene canales y cavidades con dimensiones moleculares de 3 a 10 Å (Galli, 1985) que comúnmente están ocupados por moléculas de agua y cationes intercambiables de K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y pueden ser representadas por la fórmula empírica (Bogdanov et al. 2009):



donde λ es generalmente igual o superior a 2 y n es la valencia del catión. Las zeolitas naturales se han evaluado como adsorbentes por su abundante presencia en la naturaleza y su bajo costo con respecto al carbón activado (Abu-Lail, Bergendahl, and Thompson 2010).

Las zeolitas naturales y sintéticas se han vuelto cada vez más importantes en los últimos años, debido a la amplia gama de sus propiedades químicas y físicas (Tomlinson, 1998). Las zeolitas se han usado como adsorbentes, tamices moleculares, membranas, intercambiadores de iones y catalizadores para el control de la contaminación industrial y municipal, así como en la horticultura y agricultura (Kallo 2001), pero su uso principal ha sido en el tratamiento de agua y aguas residuales. En los últimos años, el consumo de zeolitas naturales ha crecido debido a la demanda de materiales baratos para aplicaciones como intercambiadores iónicos y adsorbentes.

Hasta la fecha se han identificado aproximadamente 50 especies de zeolitas naturales, sin embargo, la Chabazita, Clinoptilolita, Erionita, Ferrierita, Filipsita, Modernita y Analcima, tienen la abundancia y pureza necesaria para ser explotadas industrialmente (Materazzi and Risoluti 2014). Dentro de estas zeolitas, la Clinoptilolita es la más abundante y utilizada en el mundo (S. Wang and Peng 2010). Actualmente, se usa comercialmente en el tratamiento de aguas residuales industriales y municipales para reducir la concentración de contaminantes. La capacidad de intercambio iónico de las zeolitas naturales es básicamente una función del grado de sustitución de Silicio por Aluminio en la estructura de la zeolita. Es bien sabido que a mayor sustitución se tiene mayor deficiencia de carga y, por lo tanto, mayor cantidad de cationes se pueden intercambiar. Sin embargo, en la práctica la capacidad de intercambio depende de otros factores tales como: naturaleza del catión (carga, tamaño, etc.), temperatura, concentraciones del catión y co-anión en solución y características estructurales de la zeolita. Se ha demostrado que la capacidad de intercambio de las zeolitas naturales depende de su tipo y origen, así como el tratamiento que reciba. La zeolita se puede modificar tratándola por intercambio catiónico y su capacidad de intercambio catiónico depende del catión que se use en el tratamiento.

Varios autores Han et al., Karadag et al., S.Wang & Zhu, Armagan y Meshko et al. han demostrado que las zeolitas naturales son efectivas para la adsorción de colorantes catiónicos (Azul de metileno, Rodamina B, Violeta cristal, etc.), debido a sus características de intercambio catiónico mientras que muestran baja capacidad en colorantes aniónicos

(Negro reactivo 5, Rojo reactivo 239, etc.). Después de la modificación de surfactante, las zeolitas naturales son buenos adsorbentes de colorantes aniónicos (Han et al. 2007), (Karadag et al. 2007), (S. Wang and Zhu 2006), (Armağan 2003), (Meshko et al. 2001).

Capítulo 3

3. Planteamiento del problema

El proceso de adsorción juega un papel importante en el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil, farmacéutica, agrícola y en el tratamiento de las fuentes de abastecimiento de agua potable, entre otras. Este proceso proporciona una alternativa atractiva si el adsorbente es económico y no requiere un paso de pretratamiento adicional antes de su aplicación. En cuanto al propósito de remediación ambiental, la adsorción se usa ampliamente para eliminar ciertas clases de contaminantes químicos de las aguas. Se ha encontrado que la adsorción es superior a otras técnicas en términos de flexibilidad y simplicidad de diseño, costo inicial, insensibilidad a contaminantes tóxicos, facilidad de operación y no produce sustancias nocivas. El carbón activado es uno de los adsorbentes más utilizados para remover esta clase de contaminantes, siendo uno de los más estudiados, diversos investigadores han propuesto la obtención de carbones activados provenientes de biomasa ofreciendo una alternativa de bajo costo y con una capacidad de adsorción similar o mejor al carbón activado granular comercial. No obstante, la propuesta y la evaluación de adsorbentes de bajo costo y que sean abundantes se sigue desarrollando, como es el caso de las zeolitas naturales, que se han sugerido y utilizado ampliamente en la literatura. En este escenario en el presente trabajo se evaluó el comportamiento de los mecanismos de adsorción presentes en la adsorción del colorante Rodamina B sobre un carbón activado proveniente de cáscara de coco y una zeolita natural.

3.1. Preguntas de investigación

¿Cómo son los mecanismos de adsorción durante la remoción de una molécula modelo, Rodamina B, sobre un carbón activado proveniente de cáscara de coco y una zeolita natural?

¿Un adsorbente natural puede competir con respecto a un adsorbente sintético?

3.2. Objetivos

Objetivo general

Evaluar la adsorción del colorante de Rodamina B en un adsorbente sintético (carbón activado) y un adsorbente natural (zeolita natural).

Objetivos particulares

- Determinar la capacidad de adsorción de la Rodamina B en un carbón activado y una zeolita natural.
- Evaluar el comportamiento cinético de la Rodamina B en un carbón activado y una zeolita natural.
- Determinar el efecto de la difusión intrapartícula en el comportamiento cinético de la adsorción de la Rodamina B en un carbón activado y en una zeolita natural.

Capítulo 4

4. Metodología

Se presenta la metodología necesaria para el estudio de los mecanismos de adsorción. La primera sección describe el material y productos químicos utilizados, así como las técnicas de caracterización. En la segunda sección se describen los procedimientos experimentales y la descripción de los equipos utilizados para los experimentos de isotermas de adsorción, cinéticos y difusivos. Por último, en la tercera sección se presentan los modelos que fueron utilizados para las isotermas de adsorción y el modelo cinético que se utilizó para las observaciones cinéticas.

4.1. Equipos y materiales

4.1.1. Adsorbentes

Uno de los adsorbentes que se estudió fue el carbón activado (CA) granular comercial Clarimex fabricado a partir de cáscara de coco, oxidado mediante vapor de agua en un rango de temperatura de 800 a 1000 °C. Antes de ser evaluado en los experimentos de equilibrio y cinéticos, el carbón activado fue molido y tamizado, seleccionando diferentes diámetros promedio de partículas de entre 0.04, 1 y 2.5 mm. Las partículas de 0.04 mm fueron utilizadas para realizar los experimentos de equilibrio y cinéticos intrínsecos. Mientras que las partículas de 1 y 2.5 mm se utilizaron para los experimentos cinéticos aparentes donde el objetivo era evaluar el impacto de la difusión en el comportamiento cinético del adsorbente. Previo a la utilización del adsorbente, se le dio un pre-tratamiento con la finalidad de eliminar las impurezas y así mejorar la capacidad de adsorción. Se lavó de dos a tres veces con agua desionizada para eliminar el polvo de la superficie del carbón, posteriormente, se secó en una mufla a 120 °C durante 12 h, tiempo necesario para remover el agua adsorbida en los poros y en la superficie, finalmente, se almacenó en un recipiente hermético.

El segundo adsorbente que se estudió fue una zeolita natural (Clinoptilolita, ZN) obtenida de un yacimiento ubicado en el Estado de Oaxaca en la región de ETLA. Antes de ser evaluada en los experimentos de equilibrio y cinéticos, la zeolita fue molida y tamizada, seleccionando diferentes diámetros promedio de partículas de entre 0.04, 1 y 2.5 mm. Las

partículas de 0.04 mm fueron utilizadas para realizar los experimentos de equilibrio y cinéticos intrínsecos. Mientras que las partículas de 1 y 2.5 mm se utilizaron para los experimentos cinéticos aparentes donde el objetivo era evaluar el impacto de la difusión en el comportamiento cinético del adsorbente. Previo a la utilización del adsorbente se le dio un pretratamiento con la finalidad de eliminar las impurezas y así mejorar la capacidad de adsorción. Se lavó de dos a tres veces con agua desionizada para eliminar el polvo de la superficie de la zeolita, posteriormente, se secó en una mufla a 110 °C durante 24 h, tiempo necesario para remover el agua adsorbida en los poros y en la superficie. El aire retenido en los poros fue removido con agua desionizada a temperatura de ebullición durante 30 min y se dejó enfriar a temperatura ambiente, por último, se almacenó en un recipiente hermético.

4.1.2. Adsorbato

En este estudio se utilizó como adsorbato el colorante Rodamina B (RhB) adquirido en J.T. Baker. Es un colorante sintético de la familia de las antraquinonas, no volátil, cuyo grupo cromóforo son los anillos de pirrol. El color de colorante es violeta rojizo brillante. Se utiliza para teñir diferentes productos como algodón, seda, papel, bambú, maleza, paja y piel, por lo tanto, se puede encontrar en aguas residuales de muchas industrias y laboratorios (Lata et al. 2008).

Este colorante es dañino si se ingiere por los seres humanos y animales, causa irritación en la piel, los ojos, el tracto gastrointestinal y el tracto respiratorio (Rochat, Demenge, & Rerat, 1978). Se ha demostrado experimentalmente que causa carcinogenicidad, toxicidad reproductiva y del desarrollo, neurotoxicidad y toxicidad crónica en seres humanos y animales (Jain et al. 2007).

Para la preparación de las soluciones modelo, se preparó una solución madre del colorante RhB con agua desionizada a una concentración de 1000 mg/L. Todas las soluciones con las que se trabajó fueron preparadas mediante dilución de la solución madre con agua desionizada. La estructura del colorante RhB se muestra en la Figura 4.1 y las propiedades en la Tabla 4.1.

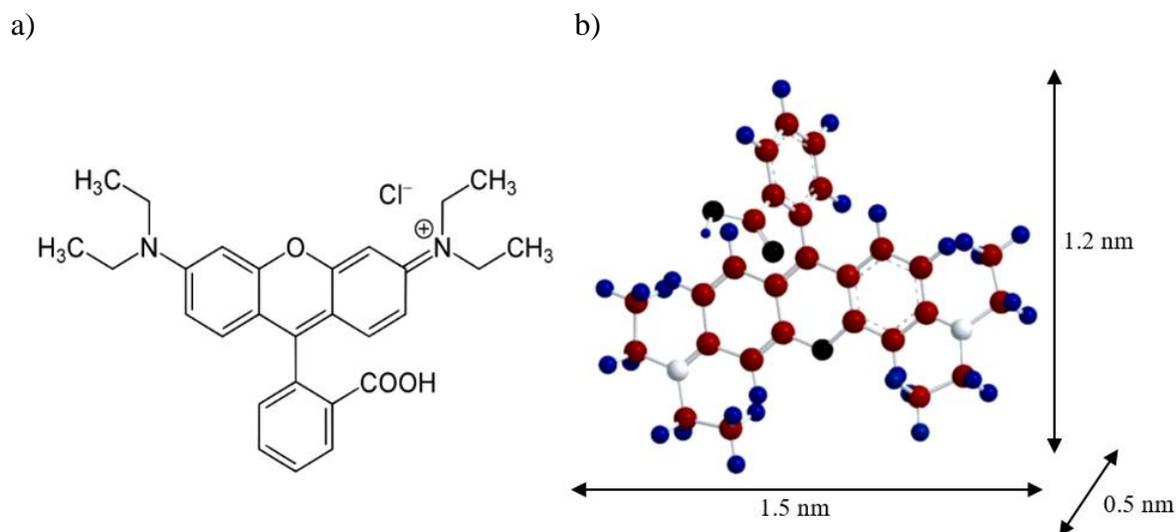


Figura 4.1. Estructura química del colorante Rodamina B, a) Forma catiónica; b) Estructura en tres dimensiones (Huang et al. 2008).

Tabla 4.1. Propiedades del colorante Rodamina B

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Nombre sugerido	Rodamina B	Color	Rojo
Fórmula molecular	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃	Longitud de onda máxima	554 nm
Número C.I. ^a	45170	Solubilidad en agua	50 g/L (25 °C)
Nombre C.I. ^a	Violeta básico	Peso molecular	479.01 g/L

^aColour Index

4.2. Caracterización de los adsorbentes

Para explicar y comprender la interacción del adsorbato en los procesos de adsorción es necesario el conocimiento de las características fisicoquímicas de estos mismos. Por otro lado, los modelos matemáticos que se desarrollan incluyen parámetros físicos de los adsorbentes, por lo que es debido su caracterización básica.

La técnica de fisisorción de nitrógeno es adecuada para determinar el área superficial, el volumen de poro y la distribución de tamaños de poro de adsorbentes, catalizadores y otros materiales. Para el presente trabajo se utilizó dicha técnica de caracterización en el carbón

activado y la zeolita natural. El equipo empleado para la caracterización del carbón activado y la zeolita natural porosa por adsorción de nitrógeno fue un Autosorb-1 (Quantachrome Instruments, Florida, E.U.A.).

La técnica de difracción de rayos X (DRX) es la técnica que permite la elucidación de estructuras, así como en la identificación cualitativa y cuantitativa de compuestos cristalinos. Por lo tanto, la estructura cristalina de la zeolita natural se determinó por difracción de rayos X (DRX) en un difractorómetro Kristalloflex D-500 (Siemens, Karlsruhe, Alemania) equipado con un tubo de ánodo de Cu y un monocromador de haz secundario. Los difractogramas a temperatura ambiente en un entorno angular de 5 a 20 en 2θ y una rapidez de barrido de 2° min^{-1} .

4.2.1. Descripción general del equipo

Carbón activado

El equipo experimental utilizado para determinar las isotermas de adsorción con CA se esquematiza en la Figura 4.2. Está constituido por una caja de acrílico a temperatura controlada, a su vez, en el interior de la caja se encuentran seis matraces Erlenmeyer de vidrio Pyrex con capacidad de 125 mL. Los matraces son preparados con las soluciones a concentraciones de adsorbato conocidas y masa de adsorbente específicas, consiguiendo la mezcla perfecta entre el sólido y líquido. Cada recipiente se cerró herméticamente con papel parafilm para evitar las pérdidas de agua por evaporación, la contaminación de las muestras y obtener mediciones adecuadas. La agitación de los matraces fue realizada con el equipo WiseShake SHO-1D, Digital Program Function.

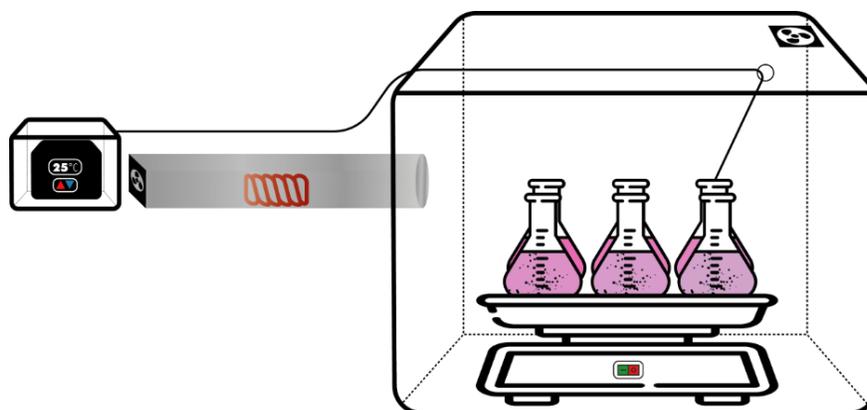


Figura 4.2. Sistema experimental de equilibrio para CA.

Zeolita natural

El equipo experimental utilizado para determinar las isothermas de adsorción con ZN se esquematiza en la Figura 4.3. Está constituido por diez matraces Erlenmeyer de vidrio Pyrex de 100 mL de capacidad, fueron preparados con las soluciones a concentraciones de adsorbato conocidas y masa de adsorbente específicas, consiguiendo la mezcla perfecta entre el sólido y líquido. Cada recipiente se cerró herméticamente con papel parafilm para evitar las pérdidas de agua por evaporación, la contaminación de las muestras y obtener mediciones adecuadas. La agitación de los matraces fue realizada manualmente entre 8 y 12 veces por día. La temperatura del proceso se controló mediante un baño de agua Aquabath 18007 (Lab-Line Instruments) los matraces se sumergieron parcialmente en agua destilada del baño. Cabe mencionar que los experimentos realizados con ZN son tomados de la literatura (Gamaliel 2011).

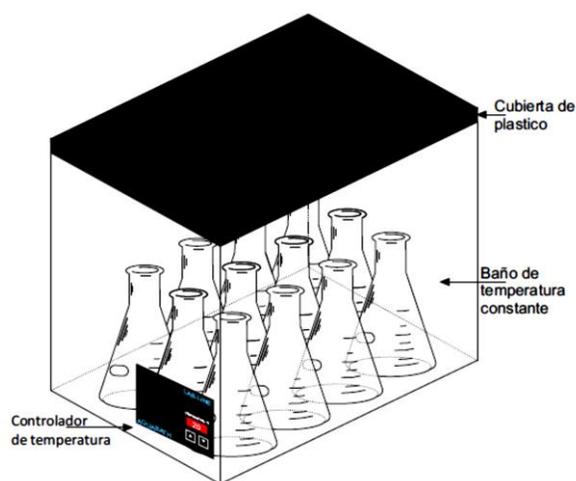


Figura 4.3. Sistema experimental de equilibrio para ZN.

4.2.2. Desarrollo experimental

Carbón activado

Para la obtención de las isothermas de adsorción de RhB sobre CA, se utilizó la instalación experimental representada en la Figura 4.2. En cada uno de los matraces se pusieron en contacto 50 mL de solución acuosa preparada de concentración inicial C_{RhB0} conocida, junto con 40 mg de CA, se realizaron experimentos previos para saber cuál es la cantidad de masa adecuada descritos en el Apéndice A. Las concentraciones que se

manejaron fueron 50, 100, 150, 200, 250 y 300 mg /L, variando la temperatura de 25, 35 y 45 °C a 200 rpm y se mantuvieron las condiciones de operación durante el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. El equilibrio de concentraciones entre el adsorbente y la solución fue monitoreado tomando muestras de 0.2 mL a cada hora. La concentración se determinó indirectamente midiendo la absorbancia en un espectrofotómetro DR 6000 HACH Company.

Zeolita natural

Para la obtención de las isothermas de adsorción de RhB sobre ZN, se utilizó la instalación experimental representada en la Figura 4.3. En cada uno de los matraces se pusieron en contacto 50 mL de solución acuosa preparada de concentración inicial C_{RhB0} conocida; se utilizaron 250 mg de ZN y las concentraciones que se manejaron fueron entre 10 y 200 mg/L, variando la temperatura de 20, 35 y 50 °C. Las condiciones de operación se mantuvieron constantes durante 28 días, tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio. La concentración se determinó indirectamente midiendo la absorbancia en un espectrofotómetro DR 2800 HACH Company.

Las muestras obtenidas de los experimentos de equilibrio cuyas concentraciones fueron mayores a 10 mg/L de RhB para ambos adsorbentes, fueron diluidas previamente a la medición de la absorbancia, ya que el espectrofotómetro no puede determinar la absorbancia cuando las concentraciones son mayores a 50 mg/L de RhB debido a que la ley de Beer-Lambert no se cumple satisfactoriamente. La concentración de RhB en CA o ZN fue obtenida mediante el balance de materia que se presenta a continuación:

$$V_f(C_{RhB0} - C_{RhB}) = m_s(q_{RhB0} - q_{RhB}) \quad (4.1)$$

donde V_f es el volumen de la fase fluida, C_{RhB0} la concentración inicial de RhB en la fase fluida, C_{RhB} la concentración de RhB en la fase fluida cuando alcanza el equilibrio, m_s la masa de CA y ZN, q_{RhB0} la concentración inicial de RhB en el adsorbente y q_{RhB} la concentración de RhB cuando alcanza el equilibrio. Dado que la concentración inicial de RhB en el adsorbente q_{RhB0} es cero, el balance de materia se puede reescribir como:

$$V_f C_{RhB0} = m_s q_{RhB} + V_f C_{RhB} \quad (4.2)$$

La relación lineal entre C_{RhB} y q_{RhB} está expresada por la siguiente ecuación:

$$q_{RhB} = \frac{V_f(C_{RhB0} - C_{RhB})}{m_s} \quad (4.3)$$

Cuando se alcanza el equilibrio de adsorción, $C_{RhB} = C_{RhBe}$ y $q_{RhB} = q_{RhBe}$, por lo que la ecuación de equilibrio se representa como:

$$q_{RhBe} = \frac{V_f(C_{RhB0} - C_{RhBe})}{m_s} \quad (4.4)$$

donde C_{RhBe} es la concentración de RhB en la fase fluida al equilibrio y q_{RhBe} es la concentración de RhB en CA y ZN en el equilibrio. Los datos de adsorción al equilibrio fueron utilizados para determinar la capacidad máxima de adsorción de CA y ZN y las constantes de adsorción que los caracterizan mediante su ajuste con los modelos de isotermas de adsorción que se presentan en la sección 4.5.

4.3. Cinética de adsorción

En la Figura 4.4 se muestra el sistema de tanque agitado tipo Carberry con una capacidad de un litro que se utilizó para realizar los estudios cinéticos, cuyas dimensiones son: 160 mm de alto y 102 mm de diámetro interior, donde se llevaron a cabo los experimentos cinéticos intrínsecos para los dos adsorbentes CA y ZN. La agitación se impulsó con un motor con selector y regulador de velocidad Model BCD2002 para el CA y Model BDC6015 para la ZN (Caframo, Compact Digital) y mediante una hélice de dos palas de acero inoxidable cuyas dimensiones son: 30 mm de largo y 15 mm de ancho cada una, se utilizó para la agitación y a mantener el sistema homogéneo. La hélice se colocó a 35 mm del fondo del tanque. El reactor fue parcialmente sumergido en un baño de agua para mantener la temperatura de la solución de adsorción constante y cerrado herméticamente para evitar evaporaciones con el aumento de temperatura.

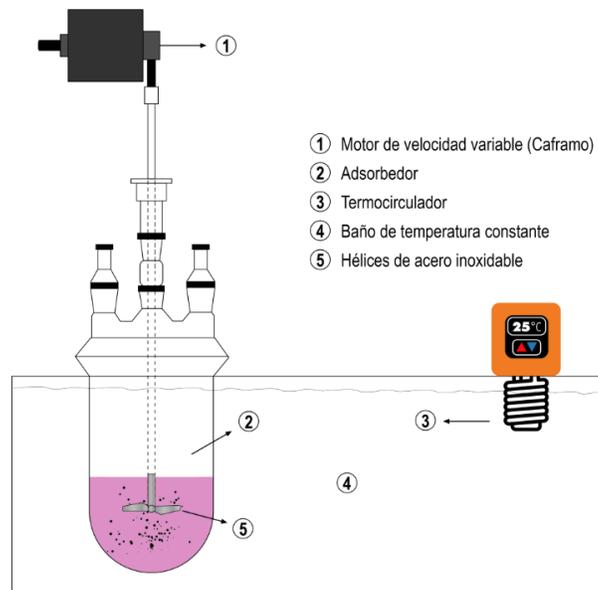


Figura 4.4. Adsorbedor de lote con hélice.

4.3.1. Desarrollo experimental

Carbón activado

El procedimiento operativo para la realización de los experimentos cinéticos intrínsecos de adsorción en tanque agitado operado en lotes inició con el acondicionamiento de CA descrito en la sección 4.1.1. Para llevar a cabo estos experimentos el sistema fue cargado con 500 mL de solución de RhB con concentraciones conocidas de 50, 100 y 300 mg/L y 0.5 g de CA con un diámetro de partícula de 0.04 mm. Éste se introdujo en el baño de agua a la temperatura de 25, 35 y 45 °C y se mantuvo así durante media hora aproximadamente, tiempo necesario para considerar que el sistema se encontraba térmicamente estable. El experimento comenzó cuando ambas fases se pusieron en contacto, adsorbente y adsorbato y se conectó la agitación a 200 rpm; se realizaron experimentos previos a diferentes velocidades de agitación para determinar a qué agitación las resistencias a la transferencia de masa interfacial son despreciables y están descritas en el Apéndice A, en ese momento comenzó la medida continua de la absorbancia a 554 nm mediante el espectrofotómetro. Se monitoreó el cambio de la concentración en la fase fluida respecto al tiempo. Se tomaron muestras de 0.2 mL cada 5 min durante la primera hora de cada experimento, cada 20 min la segunda hora y posteriormente cada 30 min durante la tercer y cuarta hora. La concentración de RhB se

determinó indirectamente midiendo la absorbancia en un espectrofotómetro DR 6000 HACH Company.

Zeolita natural

El procedimiento operativo para la realización de los experimentos cinéticos intrínsecos de adsorción en tanque agitado operado en lotes inició con el acondicionamiento de ZN descrito en la sección 4.1.1. Para llevar a cabo estos experimentos el sistema fue cargado con 500 mL de solución de RhB con concentraciones conocidas de 20, 100, 200 y 300 mg/L y 2.5 g de ZN con un diámetro de partícula de 0.04 mm a una temperatura de 25 °C. El experimento comenzó cuando ambas fases se ponen en contacto, adsorbente y adsorbato y se conectó la agitación a 200 rpm, en ese momento comenzó la medida continua de la absorbancia a 554 nm mediante el espectrofotómetro. Se monitoreó el cambio de la concentración en la fase fluida respecto al tiempo. Se tomaron muestras de 0.2 mL cada 5 min durante la primera hora de cada experimento, cada 20 min después de la primera hora hasta la tercera hora y posteriormente en intervalos de una hora. La concentración de RhB se determinó indirectamente midiendo la absorbancia en un espectrofotómetro DR 2800 HACH Company. Cabe mencionar que los experimentos realizados con ZN son tomados de la literatura (Guzmán González, 2013).

4.4. Efecto de la difusión en la velocidad de adsorción

En la Figura 4.5 se muestra el sistema de tanque agitado tipo Carberry con una capacidad de un litro, cuyas dimensiones son: 160 mm de alto y 102 mm de diámetro interior, donde se llevaron a cabo los experimentos para los dos adsorbentes CA, ZN. La agitación se impulsó con un motor con selector y regulador de velocidad Model BCD2002 para el CA y Model BDC6015 para la ZN (Caframo, Compact Digital). La característica distintiva al de los experimentos cinéticos es que se reemplaza la hélice por un agitador de canastillas fabricadas de acero inoxidable tamiz US # 30 en las cuales se depositó los adsorbentes. Las dimensiones que tienen las canastillas son: el ancho es de 3/10 del diámetro interno del tanque, tienen geometría rectangular con longitud de 16mm, una altura de 20 mm y una profundidad de 12mm. La canastilla es colocada a 35 mm del fondo del tanque. El adsorbedor fue parcialmente sumergido en un baño de agua para mantener la temperatura de la solución de

adsorción constante y cerrado herméticamente para evitar evaporaciones con el aumento de temperatura.

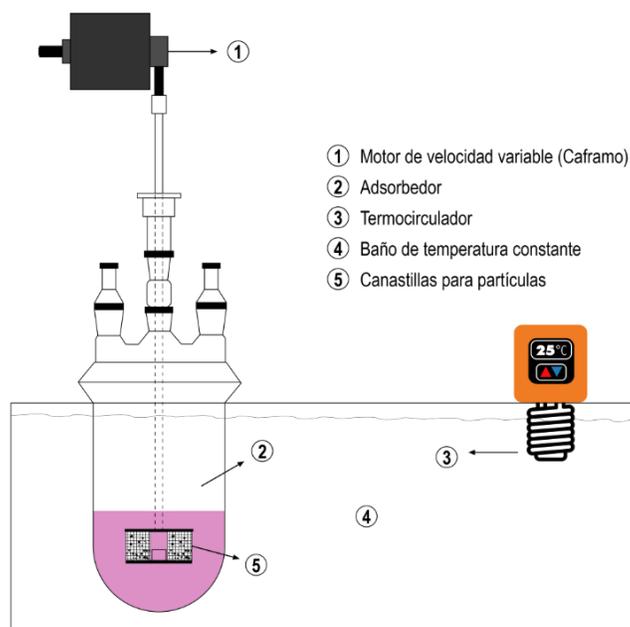


Figura 4.5. Adsorbedor de lote con canastillas rotatorias.

4.4.1. Desarrollo experimental

Carbón activado

El procedimiento operativo para la realización de los experimentos difusivos en tanque agitado operado en lotes inició con el acondicionamiento de CA descrito en la Sección 4.1.1. Para llevar a cabo estos experimentos el sistema fue cargado con 500 mL de solución de RhB con concentraciones conocidas de 50, 100 y 300 mg/L y 0.5 g de CA con un diámetro de partícula de 1 y 2 mm. Este se introdujo en el baño de agua a la temperatura de 25 °C y se mantuvo así durante media hora aproximadamente, tiempo necesario para considerar el sistema se encontrará a la temperatura deseada. El experimento comenzó cuando ambas fases se ponen en contacto, adsorbente y adsorbato y se conectó la agitación, en ese momento comenzó la medida continua de la absorbancia a 554 nm mediante el espectrofotómetro. Se monitoreó el cambio de la concentración en la fase fluida respecto al tiempo. Se tomaron muestras de 0.2 mL cada 5 minutos durante la primera hora de cada experimento, cada 20 minutos la segunda hora y posteriormente cada 30 minutos durante la tercer y cuarta hora.

La concentración de RhB se determinó indirectamente midiendo la absorbancia en un espectrofotómetro DR 6000 HACH Company.

Zeolita natural

El procedimiento operativo para la realización de los experimentos difusivos en tanque agitado operado en lotes inició con el acondicionamiento de la ZN descrito en la sección 4.1.1. Para llevar a cabo estos experimentos el sistema fue cargado con 500 mL de solución de RhB con concentraciones conocidas de 10, 20, 50 y 100 mg/L y 2.5 g de ZN con un diámetro de partícula de 1 y 2 mm a una temperatura de 25 °C. El experimento comenzó cuando ambas fases se ponen en contacto, adsorbente y adsorbato y se conectó la agitación, en ese momento comenzó la medida continua de la absorbancia a 554 nm mediante el espectrofotómetro. Se monitoreó el cambio de la concentración en la fase fluida respecto al tiempo. Se tomaron muestras de 0.2 mL y el monitoreo fue realizado a 0.25, 1, 2, 4, 6, 8, 12, 18, 24, 36, 48, 72, 96 y 120 h de iniciados los experimentos. La concentración de RhB se determinó indirectamente midiendo la absorbancia en un espectrofotómetro DR 2800 HACH Company. Cabe mencionar que los experimentos realizados con ZN son tomados de la literatura (Guzmán González, 2013), (Gamaliel 2011).

4.5. Modelos de equilibrio

Para describir el equilibrio de adsorción de Rodamina B en el CA y la ZN se utilizaron 4 modelos de isothermas de adsorción: isoterma de Langmuir, isoterma de Langmuir simplificada, isoterma de Freundlich e isoterma de Langmuir-Freundlich y se determinaron los parámetros de equilibrio.

4.5.1. Isoterma de Langmuir

El modelo de isoterma de Langmuir se representa por la siguiente ecuación:

$$q_{RhBe} = \frac{q_{RhBmax}K_L C_{RhBe}}{1+K_L C_{RhBe}} \quad (4.5)$$

donde q_{RhBe} es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de adsorbente (mg/g), C_{RhBe} es la concentración de equilibrio del adsorbato en la solución (mg/L), K_L es la constante de Langmuir relacionada con la afinidad de los sitios de enlace y

la energía de adsorción y q_{RhBmax} es un parámetro que caracteriza la capacidad máxima de adsorción (mg/g).

4.5.2. Isoterma de Langmuir simplificada

Se puede obtener un modelo de isoterma lineal más simple a partir de la ec. 4.5 que se ha utilizado para evaluar la adsorción (Otero-López et al. 2016):

$$q_{RhBe} = q_{RhBmax} K_L C_{RhBe} \quad (4.6)$$

4.5.3. Isoterma de Freundlich

El modelo de isoterma de Freundlich se representa por la siguiente ecuación:

$$q_{RhBe} = K_F C_{RhBe}^{1/n} \quad (4.7)$$

donde q_{RhBe} es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de adsorbente (mg/g), C_{RhBe} es la concentración de equilibrio del adsorbato en la solución (mg/L), K_F es un parámetro relacionado con la capacidad de adsorción y n es un parámetro que caracteriza la heterogeneidad del sistema o la intensidad de adsorción.

4.5.4. Isoterma de Langmuir-Freundlich

Con base en estudios de fisisorción de N_2 (Otero-López et al. 2016) y basándose en las ecuaciones (4.5) y (4.7) se evaluaron y dio resultado a la isoterma de Langmuir-Freundlich, para expresarla de la siguiente manera:

$$q_{RhBe} = \frac{q_{RhBmax} K_L C_{RhBe}^{1/n}}{1 + K_L C_{RhBe}^{1/n}} \quad (4.8)$$

4.6. Modelo cinético de adsorción

Para describir la velocidad de adsorción de la Rodamina B sobre un CA y una ZN se utilizó el modelo cinético de Langmuir. En el presente trabajo, este modelo describe las observaciones cinéticas cuando se minimizan las resistencias al transporte de masa inter e intrapartícula y está dado las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dq_{RhB}}{dt} = k_d q_{RhB} - k_a C_{RhB} (q_{RhBe} - q_{RhB}) \quad (4.9)$$

$$\rho_p \frac{dq_{RhB}}{dt} = k_a C_{RhB} (q_{RhBe} - q_{RhB}) - k_d q_{RhB} \quad (4.10)$$

Condiciones iniciales:

$$t = 0 \quad C_{RhB} = C_{RhB0} \quad (4.11)$$

$$t = 0 \quad q_{RhB} = 0 \quad (4.12)$$

donde ρ_p es la densidad del sistema de adsorción (mg/cm^3), C_{RhB} es la concentración de RhB en la fase líquida, C_{RhBs} es la concentración en el adsorbente, q_{RhB} es la cantidad de soluto adsorbido a un tiempo (mg/g), q_{RhBe} es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de adsorbente (mg/g), k_a es la constante de adsorción, k_d es la constante de desorción y t es el tiempo de adsorción.

Capítulo 5

5. Resultados y discusión

En este capítulo se muestran los resultados experimentales a partir de la caracterización del CA y la ZN mediante las técnicas descritas a lo largo de los apartados precedentes. También se exponen los resultados experimentales que se obtuvieron para la determinación de las isothermas de adsorción a diferentes temperaturas para los adsorbentes estudiados. Posteriormente, los datos experimentales se ajustaron a las ecuaciones correspondientes a diversos tipos de modelos de isothermas de adsorción que reproduzcan los resultados adecuadamente. También se exponen los resultados obtenidos en los experimentos cinéticos y difusivos de adsorción del colorante RhB sobre el CA y la ZN en el tanque agitado.

5.1. Caracterización de los adsorbentes

Carbón activado

En la Figura 5.1 se presenta la isoterma de adsorción y desorción para el CA utilizado en este trabajo, ésta se pueden identificar como tipo IV con ciclos de histéresis, de acuerdo con la actualización de la clasificación de la IUPAC (Thommes et al. 2015). Las isothermas tipo IV son típicas de sólidos mesoporosos, donde la adsorción ocurre en multicapas. Este proceso se refleja en el área central de la isoterma ascendente a medida que se absorben más capas en la superficie sólida. Otra propiedad de las isothermas tipo IV es la posibilidad de desarrollar bucles de histéresis, es decir, las curvas de adsorción y desorción no coinciden. Dependiendo del tipo de curva de histéresis, de acuerdo con la IUPAC, el carbón activado proveniente de cáscara de coco estudiado es del tipo de histéresis H₄, que es típico de materiales complejos que contienen microporos y mesoporos,(da Silva Lacerda et al. 2015).

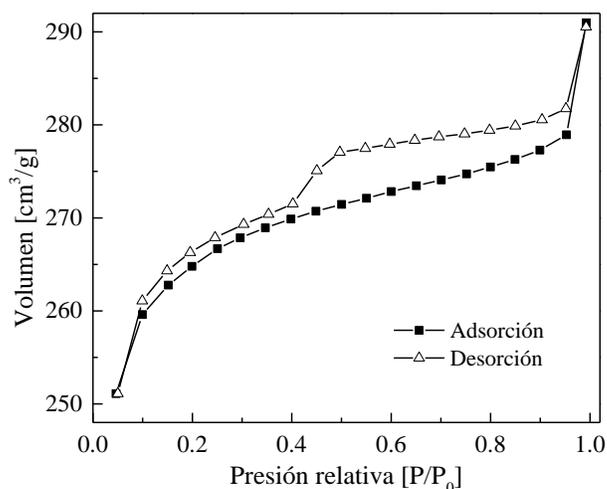


Figura 5.1. Isoterma de adsorción-desorción de N₂ para el carbón activado proveniente de cáscara de coco.

En la Tabla 5.1 se presentan las propiedades texturales del CA, donde se obtuvo un área BET de 773 m²/g y a partir de las curvas diferenciales de adsorción de nitrógeno (método BJH), se determinó una distribución multimodal de tamaño de poro en la sección de mesoporos, con un diámetro de poro promedio de 3.4 nm y un volumen de poro de 0.045 cm³/g. Los parámetros de textura del CA están dentro de los rangos reportados por varios autores para carbones activados provenientes de cáscara de coco (da Silva Lacerda et al. 2015), (Li, Liu, and Liu 2011), (Yahya, Al-Qodah, and Ngah 2015) donde el valor del área superficial se encuentra entre un rango de 441 y 868 m²/g y el diámetro de poro entre 2.3 y 6.20 nm.

Tabla 5.1. Propiedades texturales del carbón activado.

Propiedades	Valores
Área superficial (m ² /g)	773
Diámetro de poro promedio (nm)	3.4
Volumen de poro (cm ³ /g)	0.045

Zeolita natural

Basados en la actualización de la clasificación de la IPUAC en las isothermas de adsorción (Thommes et al. 2015), se puede considerar que la isoterma de adsorción-desorción de la ZN es tipo IV. La histéresis que presenta es del tipo H₄ es típica de materiales mesoporosos con hendiduras planas entre dos planos cristalinos, de acuerdo con la estructura de la clinoptilolita. Como se muestra en la Figura 5.2, el límite ascendente de la curva de la isoterma con la histéresis a alta presión es similar a una isoterma de nitrógeno estándar sobre un sustrato no poroso. Los iones (por ejemplo, Na⁺, K⁺, Ca²⁺) situados en los canales estrechos de la zeolita crean barreras que dificultan la difusión de las moléculas de nitrógeno.

Tras los datos obtenidos de las isoterma de adsorción y desorción de la ZN se obtuvo el área BET de la zeolita natural estudiada, siendo 14.34 m²/g y a partir de las curvas diferenciales de adsorción de nitrógeno (método BJH) se determinó una distribución polimodal de tamaño de poro en la sección de mesoporos, con un diámetro de poro promedio de 15 nm.

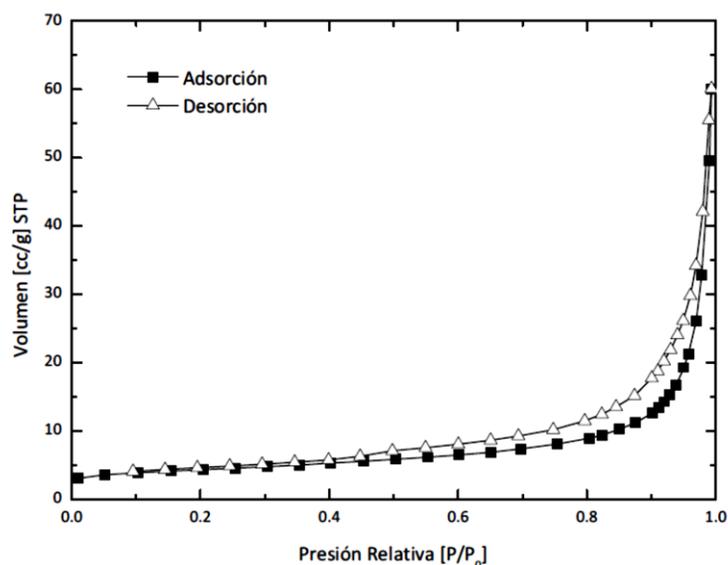


Figura 5.2. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para la zeolita natural.

Che-Galicia et al. 2014 han encontrado que para el caso de la clinoptilolita natural independientemente del depósito donde se extraiga el valor del área se encuentra entre un rango de 10 y 16 m²/g y diámetro de poro entre 9 y 13 nm, donde los parámetros texturales de la zeolita natural estudiada están dentro estos rangos, como se muestra en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Propiedades texturales de la zeolita natural.

Propiedades	Valores
Área superficial (m ² /g)	14.34
Diámetro de poro promedio (nm)	15.14
Volumen de poro (cm ³ /g)	0.05

En la Figura 5.3 se presenta el difractograma de la ZN. Las especies presentes en la zeolita se identificaron comparando los picos característicos que se muestra en el patrón DRX con la base de datos del difractómetro. Se constató que los mayores picos de intensidad corresponden a clinoptilolita y mordenita como las especies dominantes. El cuarzo (SiO₂) también fue identificado como una impureza.

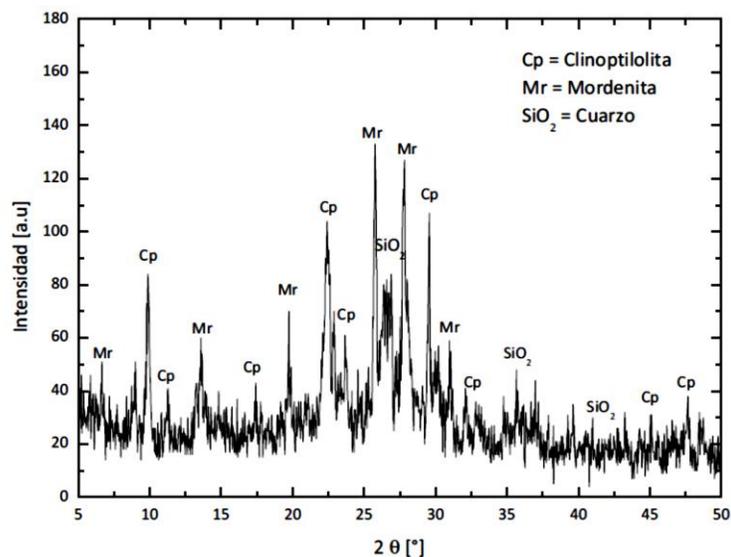


Figura 5.3. Difactograma de rayos X (DRX) de la zeolita natural.

5.2. Equilibrio de adsorción

La primera etapa de caracterización del CA y de la ZN consiste en la determinación de la capacidad máxima de estos materiales para adsorber Rodamina B. Se realizaron experimentos de equilibrio, de los cuales se obtiene la isoterma de adsorción de cada uno para determinar la cantidad de Rodamina B que se puede adsorber por cada gramo de CA y ZN.

Carbón activado

Las isotermas de adsorción obtenidas del colorante RhB en el CA a 25, 35 y 45 °C se representan en la Figura 5.4, donde se grafica la concentración de adsorbato en el sólido en el equilibrio (q_{RhBe}) en función de la concentración del adsorbato en el equilibrio (C_{RhBe}). Esta última se determinó mediante el análisis de la absorbancia en ultravioleta a 554 nm a partir de la curva de calibración. La concentración superficial se calculó a través del balance de adsorbato en el sistema, la cual está referida a la masa del CA. En todos los experimentos nunca se observó un 100% de remoción de RhB de la fase fluida, se observa un comportamiento no lineal del equilibrio de adsorción para cada una de las temperaturas utilizadas. Las curvas resultantes presentan una pendiente decreciente al aumentar la concentración de RhB en la fase fluida siendo, por tanto, cóncavas y clasificándose como isotermas favorables para la adsorción.

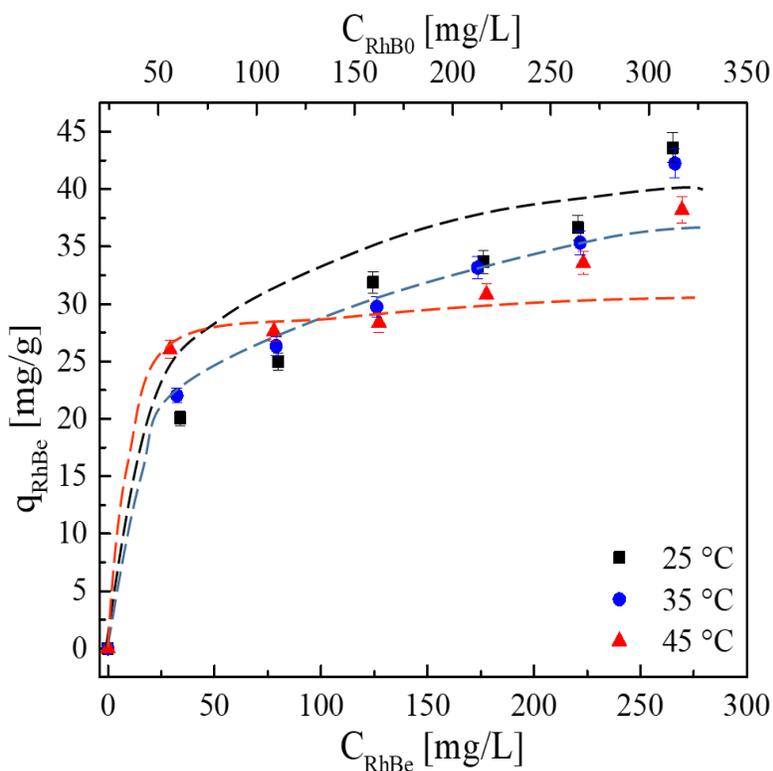


Figura 5.4. Isotermas de adsorción del colorante RhB sobre CA a diferentes temperaturas.

En la Figura 5.4 se pueden observar dos comportamientos en el equilibrio, a las concentraciones de 50 y 100 mg/L hay un ligero incremento en la capacidad de adsorción al aumentar la temperatura. Dado que la adsorción es un proceso exotérmico, se esperaría que un aumento en la temperatura del sistema adsorbato-adsorbente daría como resultado una disminución de la capacidad de adsorción. Sin embargo, si el proceso de adsorción está controlado por el proceso de difusión (transporte intrapartícula), la capacidad de adsorción aumentará con un aumento de temperatura. Esto se debe básicamente al hecho de que el proceso de difusión es endotérmico. Con un aumento de temperatura, aumenta la movilidad de los iones del colorante RhB y disminuyen las fuerzas retardadoras que actúan sobre las iones de difusión, aumentando la capacidad de adsorción del CA (Srivastava et al. 2006). A concentraciones mayores (150 a 300 mg/L) la capacidad de adsorción disminuye al aumentar la temperatura, lo que indica que existen interacciones energéticas entre las moléculas de RhB y el CA, por lo tanto, el proceso de adsorción es ligeramente exotérmico (Bui, Veryklos, and Mutharasan 1985). La disminución en la capacidad de adsorción a altas concentraciones de adsorbato se puede deber a que conforme la temperatura es mayor a las fuerzas electrostáticas que permiten que las moléculas del colorante se unan a la superficie del sólido, por lo que, al incrementar la temperatura, estas moléculas son desorbidas de la superficie del material, disminuyendo la capacidad de adsorción. Conforme incrementó la concentración inicial de RhB lo hizo la concentración de RhB en el equilibrio y la capacidad máxima de adsorción que alcanzó un valor máximo de 43.6 mg/g.

Zeolita natural

Las isotermas de adsorción obtenidas de la adsorción del colorante RhB en la ZN a 20, 35 y 50 °C se muestran en la Figura 5.5, en la forma concentración de adsorbato retenido en el sólido (q_{RhBe}) frente a la concentración de la solución en equilibrio (C_{RhBe}). Esta última se determinó mediante el análisis de la absorbancia en ultravioleta a 554 nm a partir de la curva de calibración. La concentración superficial se calculó a través del balance de adsorbato en el sistema, la cual está referida a la masa del CA. En todos los experimentos nunca se observó un 100% de remoción de RhB de la fase fluida, se observa un comportamiento no lineal del equilibrio de adsorción para cada una de las temperaturas ensayadas. Las curvas resultantes presentan una pendiente decreciente al aumentar la

concentración de RhB en la fase fluida siendo, por tanto, cóncavas y clasificándose como isothermas favorables para la adsorción.

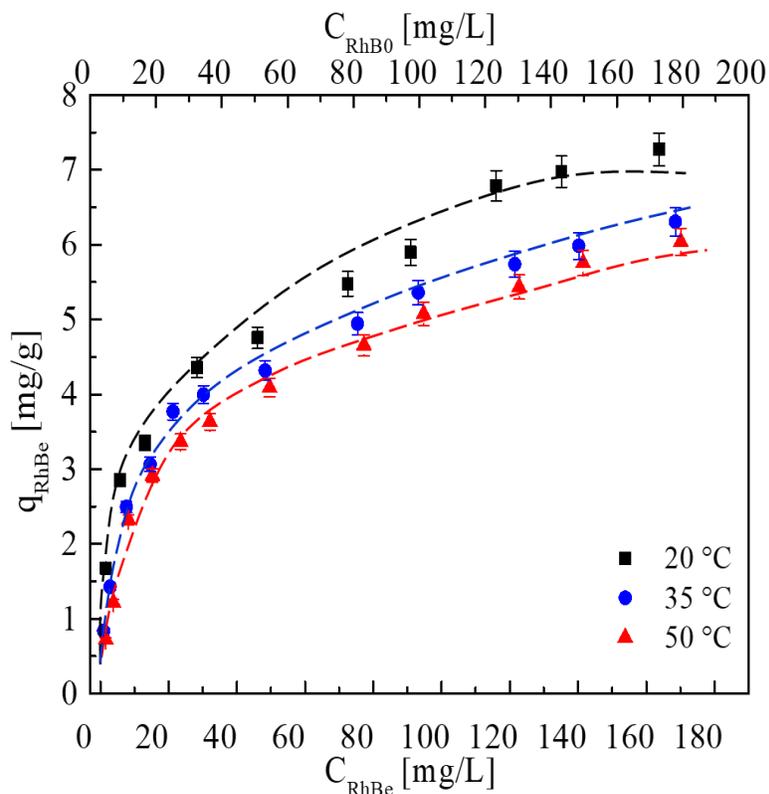


Figura 5.5. Isothermas de adsorción del colorante RhB sobre ZN a diferentes temperaturas.

En la Figura 5.5 de los resultados experimentales que se muestran para la adsorción sobre la ZN, se observa un comportamiento no lineal del equilibrio de adsorción para cada una de las temperaturas ensayadas. Las curvas resultantes presentan una pendiente decreciente al aumentar la concentración de RhB en la fase fluida siendo, por tanto, cóncavas y clasificándose como isothermas favorables para la adsorción. Se puede observar que en el equilibrio la cantidad adsorbida disminuye ligeramente al incrementar la temperatura, lo que indica la existencia de interacciones energéticas entre las moléculas del colorante RhB y la ZN, siendo en proceso de adsorción ligeramente exotérmico, así como con el CA (Bui, Veryklos, and Mutharasan 1985), (S. Wang and Peng 2010). La disminución en la capacidad de adsorción se puede deber a que conforme la temperatura es mayor a las fuerzas electrostáticas que permiten que las moléculas del colorante se unan a la superficie del sólido, por lo que, al incrementar la temperatura, éstas moléculas son desorbidas de la superficie del material, disminuyendo la capacidad de adsorción. No obstante, conforme incremento la

concentración inicial de RhB lo hizo la concentración de RhB en el equilibrio y la capacidad máxima de adsorción que alcanzó un valor máximo de 7.27 mg/g.

5.3. Ajuste de los resultados a modelos de isotermas

Una vez obtenidos los datos experimentales del equilibrio de adsorción del colorante RhB en el CA y la ZN para cada temperatura, se procedió a ajustarlos a los modelos de isotermas de adsorción mencionados en la Sección 4.5.

Los modelos de isotermas de Langmuir, Langmuir simplificada, Freundlich y Langmuir-Freundlich (Ecuaciones 5.4 a 5.7, respectivamente) se utilizan habitualmente para describir el comportamiento no lineal del equilibrio de adsorción de un solo componente. Para el ajuste de los datos experimentales a cada uno de los modelos y la estimación de los parámetros se minimizó una función objetivo denominada RSS (β) y es la siguiente:

$$RSS(\beta) = \sum_{n=1}^{n_{resp}} W_n \sum_{k=1}^{n_{exp}} (F_{k,n} - \hat{F}_{k,n})^2 \quad (5.1)$$

donde β es el vector de parámetros óptimo, n_{exp} es el número de experimentos independientes, n_{resp} es el número de respuestas, $F_{k,n}$ y $\hat{F}_{k,n}$ son las n-ésimas respuestas experimentales y predichas para la k-ésima observación, respectivamente y W_n es el factor de ponderación asignado a la n-ésima respuesta. Esta función objetivo se resolvió mediante el método de mínimos cuadrados de Levenberg-Marquardt programado en un código en ambiente Fortran, en el cual se obtiene el intervalo de confianza del 95% para el parámetro estimado.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para CA y ZN del análisis obtenido con los parámetros estadísticos característicos para las isotermas determinadas. En las tablas 5.3 y 5.4 se resumen dichos parámetros para CA y ZN a diferentes temperaturas, respectivamente, en las figuras 5.6, 5.7 y 5.8 se representan gráficamente las curvas correspondientes al ajuste de las 4 isotermas para CA a diferentes temperaturas y en las figuras 5.9, 5.10 y 5.11 se representan gráficamente las curvas correspondientes al ajuste de las 4 isotermas para ZN a diferentes temperaturas.

Carbón activado

Con el fin de discutir el mejor ajuste de las isotermas de adsorción, en las Figuras 5.6, 5.7 y 5.8 se representan gráficamente los datos experimentales de las isotermas obtenidas a 25, 35 y 45 °C junto con las curvas teóricas ajustadas del colorante RhB sobre el CA, pudiéndose notar que la reproducción del equilibrio de adsorción es buena mediante las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich. Sin embargo, a partir del análisis del errores obtenido se hace hincapié en la ecuación de Freundlich, porque es donde se obtuvieron valores más pequeños de error en comparación con las otras isotermas, esto revela la heterogeneidad de la superficie del CA (da Silva Lacerda et al. 2015). También se encontró que no muestra una tendencia específica de heterogeneidad con el aumento de la temperatura. Los valores de $1/n$ inferiores muestran la naturaleza favorable de la adsorción de RhB sobre el CA (Mane, Deo Mall, and Chandra Srivastava 2007). Por último, a partir de la ecuación de Langmuir se obtuvo una tendencia en la capacidad máxima de adsorción al disminuir cuando aumenta la temperatura.

Tabla 5.3. Parámetros de ajuste de los modelos de isotermas de adsorción de RhB en CA a 25, 35 y 45 °C.

Isoterma de Langmuir				
T [°C]	q_{RhBmax} [mg/g _{CA}]	K_L [L/mg]	Error SSE	
25	49.40 (± 8.02)	1.52×10^{-2} (± 7.86×10^{-3})	38.71	
35	43.35 (± 6.61)	2.36×10^{-2} (± 1.44×10^{-2})	48.7	
45	34.96 (± 3.89)	7.54×10^{-2} (± 6.57×10^{-2})	46.6	
Isoterma de Langmuir simplificada				
T [°C]	q_{RhBmax} [mg/g _{CA}]	K_L [L/mg]	Error SSE	
25	43.	4.32×10^{-3} (± 8.45×10^{-4})	417.52	
35	42	4.31×10^{-3} (± 9.63×10^{-4})	516.16	
45	38	4.42×10^{-3} (± 1.28×10^{-3})	772.85	
Isoterma de Freundlich				
T [°C]	K_F [$mg^{1-1/n} / L^{1/n}$]	$1/n$	Error SSE	
25	4.90 (± 1.70)	3.81×10^{-1} (± 6.75×10^{-2})	15.21	
35	6.84 (± 2.46)	3.12×10^{-1} (± 7.05×10^{-2})	18.31	
45	1.36 (± 4.92)	1.68×10^{-1} (± 7.20×10^{-2})	24.01	
Isoterma de Langmuir-Freundlich				
T [°C]	$1/n$	K_{LF} [$L^{1/n}/mg^{1/n}$]	q_{RhBmax} [mg/g _{CA}]	Error SSE
25	5.98×10^{-1} (± 1.24×10^{-1})	3.60×10^{-2} (± 2.24×10^{-2})	80	21.78

35	$4.83 \times 10^{-1} (\pm 1.25 \times 10^{-1})$	$6.26 \times 10^{-2} (\pm 3.91 \times 10^{-2})$	80	24.82
45	$5.50 \times 10^{-1} (\pm 3.13 \times 10^{-1})$	$2.46 \times 10^{-1} (\pm 3.50 \times 10^{-1})$	40	35.5

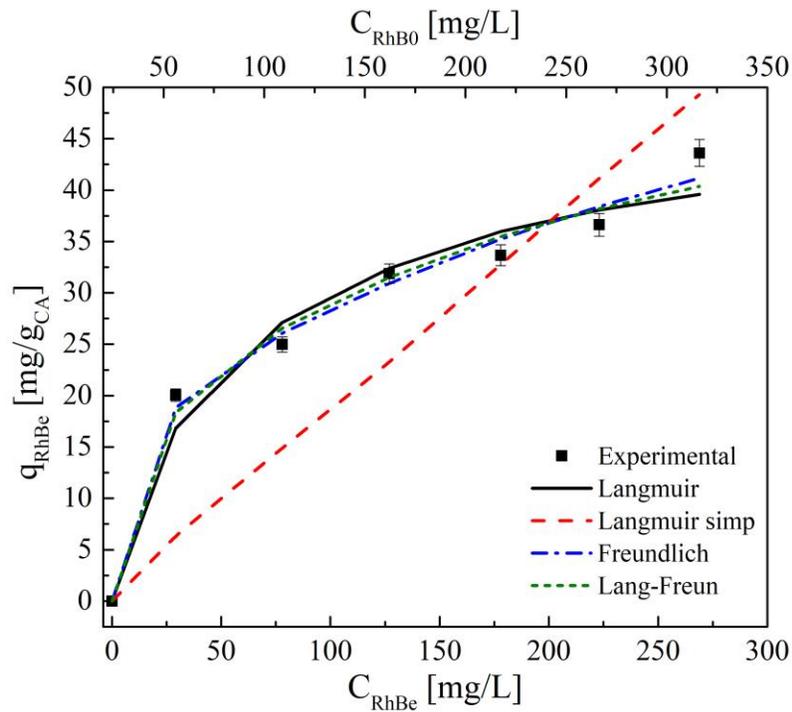


Figura 5.6. Ajuste de los datos experimentales a las isothermas de adsorción de RhB en CA a 25 °C.

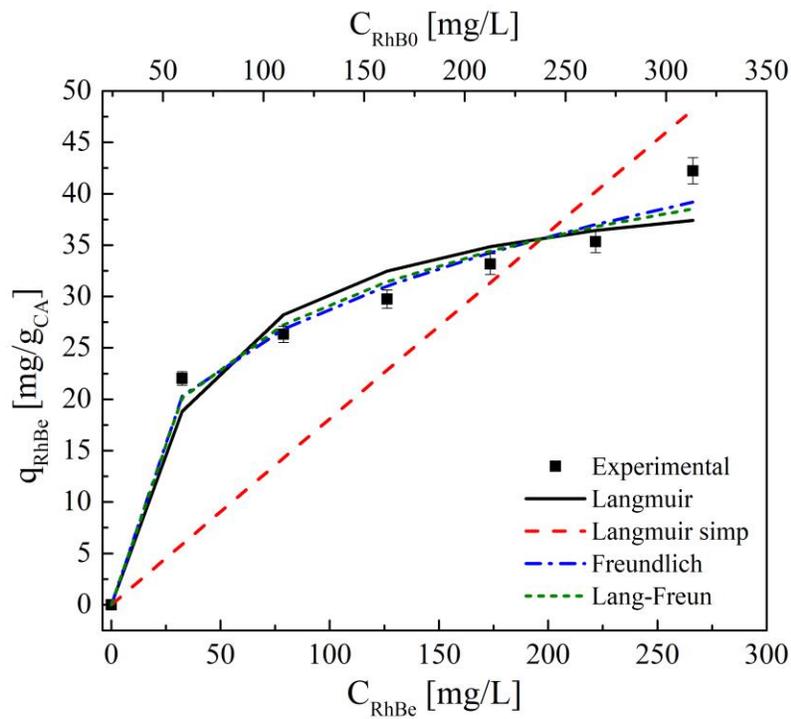


Figura 5.7. Ajuste de los datos experimentales a las isothermas de adsorción de RhB en CA a 35 °C.

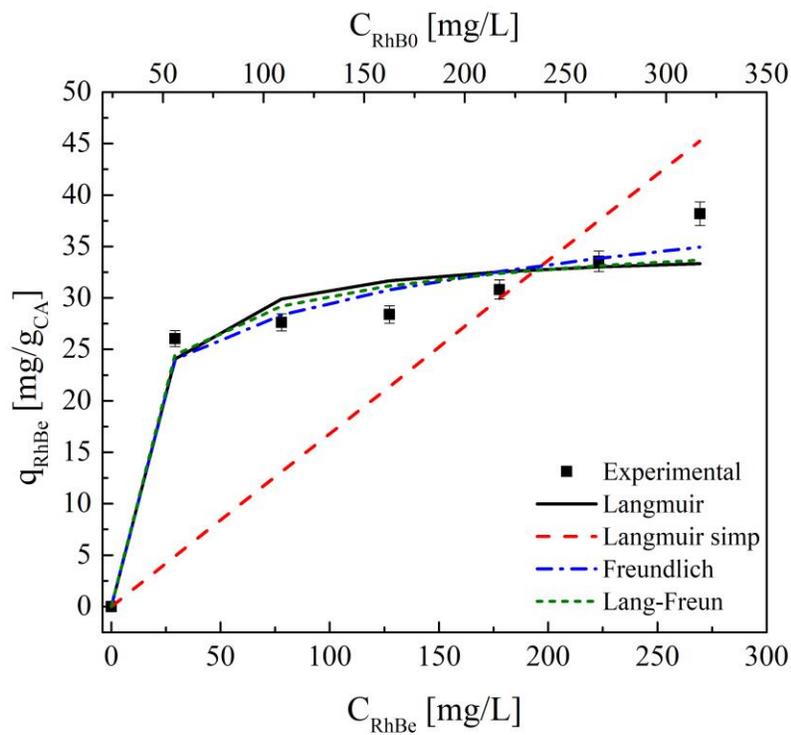


Figura 5.8. Ajuste de los datos experimentales a las isothermas de adsorción de RhB en CA a 45 °C.

Zeolita natural

Para tener una mayor discusión de cuál es el mejor ajuste de las isotermas de adsorción, en las Figuras 5.9, 5.10 y 5.11 se representan gráficamente los datos experimentales de las isotermas obtenidas a 20, 35 y 50 °C junto con las curvas teóricas ajustadas, pudiéndose observar que la reproducción del equilibrio de adsorción es muy buena mediante las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich. Cabe resaltar que los valores obtenidos del análisis de errores de la ecuación de Langmuir-Freundlich son casi cero, lo que sugiere que existe una sinergia entre la suposición de Langmuir y Freundlich, es decir, que la adsorción sea monocapa y multicapa, y la interacción entre las moléculas de RhB en la superficie de la ZN (Otero-López et al. 2016). La capacidad de adsorción disminuye al incrementar la temperatura y los valores de $1/n$ inferiores a 1 muestran la naturaleza favorable de la adsorción de RhB sobre la ZN (Mane, Deo Mall, and Chandra Srivastava 2007).

Tabla 5.4. Parámetros de ajuste de los modelos de isotermas de adsorción de RhB en ZN a 20, 35 y 50 °C.

Isoterma de Langmuir				
T [°C]	q_{RhBmax} [mg/g _{ZN}]	K_L [L/mg]	Error SSE	
20	7.20 ($\pm 8.07 \times 10^{-1}$)	7.04×10^{-2} ($\pm 3.63 \times 10^{-2}$)	3.45	
35	6.32 ($\pm 4.36 \times 10^{-1}$)	6.77×10^{-2} ($\pm 1.94 \times 10^{-2}$)	1.27	
50	6.23 ($\pm 4.19 \times 10^{-1}$)	5.25×10^{-2} ($\pm 1.33 \times 10^{-2}$)	0.94	
Isoterma de Langmuir simplificada				
T [°C]	q_{RhBmax} [mg/g _{ZN}]	K_L [L/mg]	Error SSE	
20	7.9	7.16×10^{-3} ($\pm 1.02 \times 10^{-3}$)	34.93	
35	6.29	7.72×10^{-3} ($\pm 1.83 \times 10^{-3}$)	36.69	
50	6	7.63×10^{-3} ($\pm 1.68 \times 10^{-3}$)	28.85	
Isoterma de Freundlich				
T [°C]	K_F [mg ^{1-1/n} /L ^{1/n}]	1/n	Error SSE	
20	1.53 ($\pm 1.42 \times 10^{-1}$)	3.05×10^{-1} ($\pm 2.07 \times 10^{-2}$)	0.25	
35	1.28 ($\pm 1.64 \times 10^{-1}$)	3.14×10^{-1} ($\pm 2.91 \times 10^{-2}$)	0.58	
50	1.03 ($\pm 1.60 \times 10^{-1}$)	3.47×10^{-1} ($\pm 3.47 \times 10^{-2}$)	0.64	
Isoterma de Langmuir-Freundlich				
T [°C]	1/n	K_{LF} [L ^{1/n} /mg ^{1/n}]	q_{RhBmax} [mg/g _{ZN}]	Error SSE
20	3.95×10^{-1} ($\pm 3.28 \times 10^{-1}$)	7.39×10^{-2} ($\pm 1.05 \times 10^{-2}$)	20	0.39
35	5.35×10^{-1} ($\pm 9.90 \times 10^{-2}$)	1.06×10^{-1} ($\pm 1.85 \times 10^{-2}$)	9.88 (± 2.43)	0.22
50	6.01×10^{-1} ($\pm 1.24 \times 10^{-1}$)	8.20×10^{-2} ($\pm 1.42 \times 10^{-2}$)	9.18 (± 2.41)	0.27

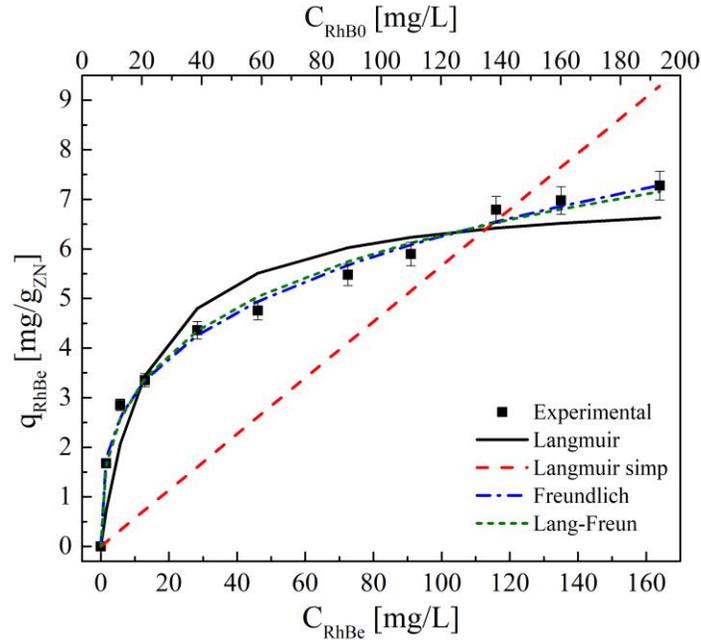


Figura 5.9. Ajuste de los datos experimentales a las isothermas de adsorción de RhB en ZN a 20 °C.

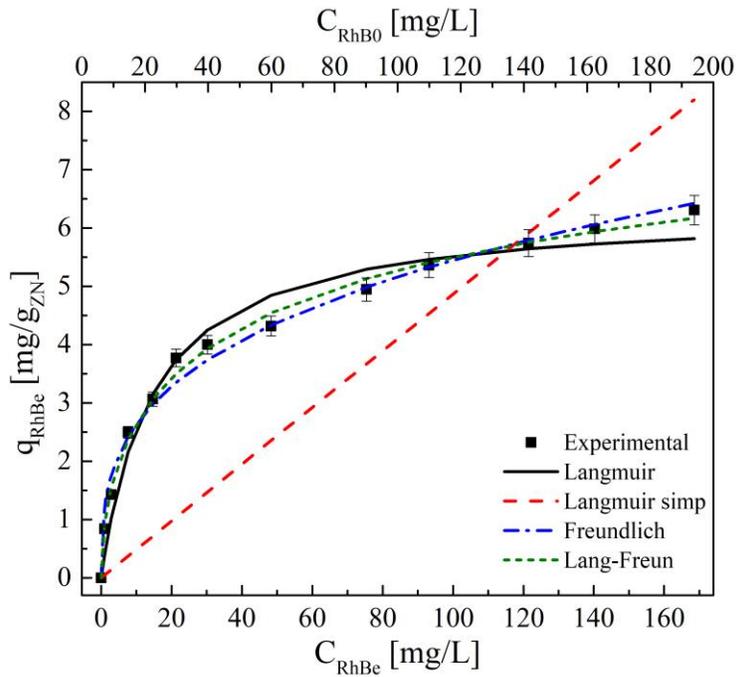


Figura 5.10. Ajuste de los datos experimentales a las isothermas de adsorción de RhB en ZN a 35 °C.

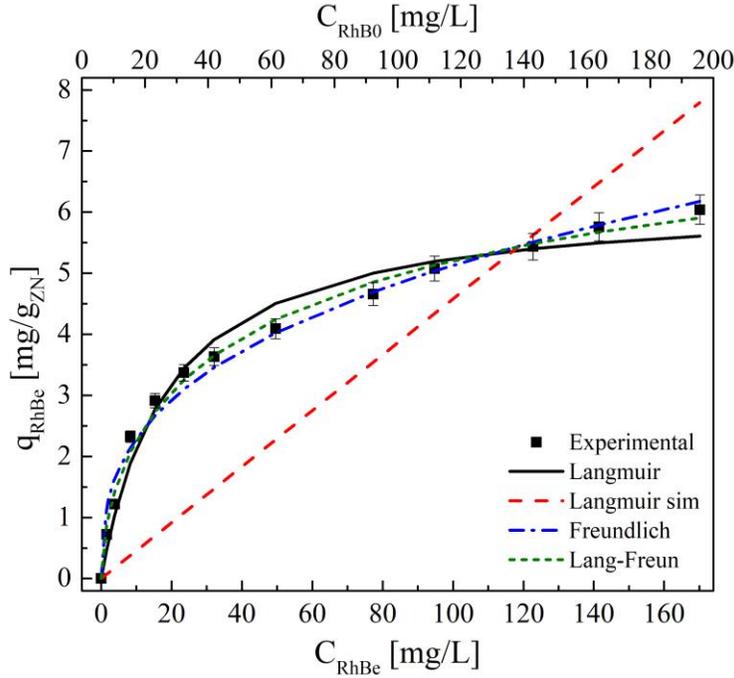


Figura 5.11. Ajuste de los datos experimentales a las isothermas de adsorción de RhB en Zn a 50 °C.

5.3.1. Termodinámica de adsorción

Se calcularon los parámetros termodinámicos de adsorción a partir de la constante de equilibrio termodinámico adimensional, K_C , mediante la conocida ecuación de Van't Hoff modificada dada por la ecuación 5.1, que relaciona el cambio de temperatura con el cambio en la constante de equilibrio K_C , dado el cambio de entalpía estándar, ΔH° , y el cambio de entropía estándar, ΔS° , para el proceso de adsorción.

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (5.2)$$

$$K_C = \frac{C_{RhBse}}{C_{RhBe}} \quad (5.3)$$

donde C_{RhBse} y C_{RhBe} son las concentraciones de equilibrio del colorante RhB en el adsorbente y en la solución, respectivamente, R es la constante del gas ideal y T es la temperatura del sistema (Aksu 2002). La energía libre de Gibbs estándar ΔG° a varias temperaturas se calculó mediante la siguiente relación termodinámica:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C \quad (5.4)$$

Carbón activado

Partiendo de las ecuaciones 5.2 a 5.4 se obtuvo la gráfica $\ln K_C$ vs $1/T$ (Figura 5.12) y mediante las pendientes obtenidas se calcularon los parámetros termodinámicos presentados en la tabla 5.5.

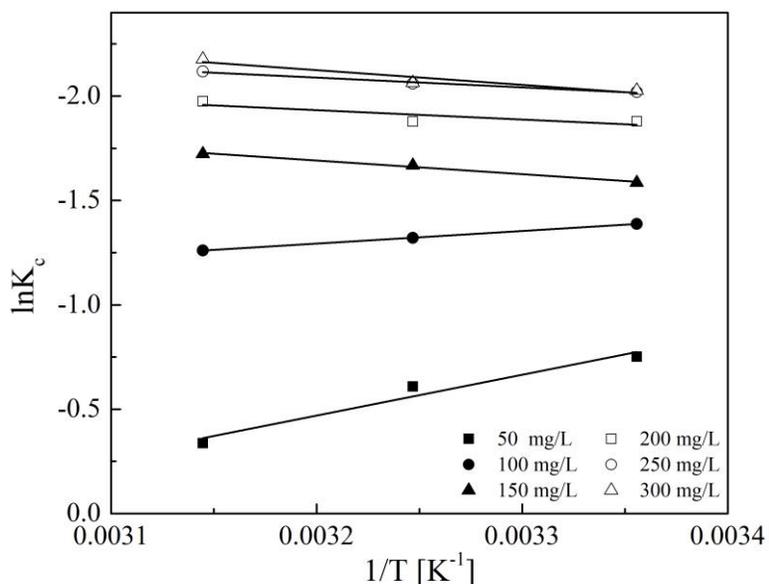


Figura 5.12. Gráfica de Van't Hoff para la adsorción de RhB en CA.

En la Tabla 5.5 se presentan los resultados obtenidos de los parámetros termodinámicos y se puede observar que existen dos fenómenos, a concentraciones iniciales de 50 y 100 mg/L la adsorción es exotérmica, ya que el cambio de entalpía es negativo y al incrementar la concentración inicial de 150 a 300 mg/L la adsorción es endotérmica debido al valor positivo en el cambio de entalpía. El valor negativo de la energía libre de Gibbs sugiere que el proceso de adsorción es espontáneo y la afinidad del adsorbente por el colorante está indicada por el valor positivo de la entropía a concentraciones iniciales altas (Önal, Akmil-Başar, and Sarici-Özdemir 2007).

Tabla 5.5. Parámetros termodinámicos de adsorción de RhB en CA.

C_0 [mg/L]	T [K]	ΔG° [kJ/mol]	ΔH° [kJ/mol]	ΔS° [J/mol K]
50	298	-1.86	16.25	48.12
	308	-1.55		
	318	-0.89		
100	298	-3.43	5.01	5.29
	308	-3.38		
	318	-3.33		
150	298	-3.92	-5.43	-31.45
	308	-4.27		
	318	-4.55		
200	298	-4.65	-3.75	-28.1
	308	-4.81		
	318	-5.22		
250	298	-5	-3.87	-29.76
	308	-5.27		
	318	-5.6		
300	298	-5.02	-5.84	-36.37
	308	-5.28		
	318	-5.75		

Zeolita natural

Partiendo de las ecuaciones 5.2 a 5.4 se obtuvo la gráfica $\ln K_C$ vs $1/T$ (Figura 5.13) y mediante las pendientes obtenidas se calcularon los parámetros termodinámicos presentados en la tabla 5.6.

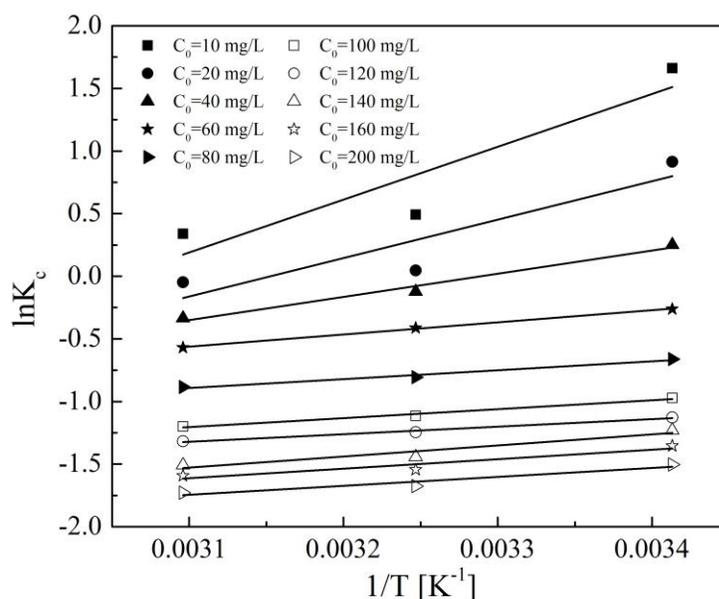


Figura 5.13. Gráfica de Van't Hoff para la adsorción de RhB en ZN.

En la Tabla 5.6 se muestran los resultados obtenidos de los parámetros termodinámicos. Los valores negativos de ΔG° de adsorción de RhB sobre ZN se debieron a que los procesos de adsorción fueron espontáneos. Los valores negativos de ΔH° dice que el proceso de adsorción es exotérmico, lo cual es confirma a lo obtenido anteriormente, ya que en el caso de la ZN, se favorece la adsorción al disminuir la temperatura. Por último, los valores negativos de ΔS° confirman la mayor aleatoriedad en la interfase sólido-soluto durante la adsorción (Han et al. 2009).

Tabla 5.6. Parámetros termodinámicos de adsorción de RhB en ZN.

C_0 [mg/L]	T [K]	ΔG° [kJ/mol]	ΔH° [kJ/mol]	ΔS° [kJ/mol K]
10	293	-4.04	-35.08	-0.11
	308	-1.25		
	323	-0.91		
20	293	-2.22	-25.52	-80.74
	308	-0.12		
	323	-0.12		

40	293	-0.62	-15.40	-50.6
	308	-0.31		
	323	-0.9		
60	293	-0.63	-8.07	-29.7
	308	-1.05		
	323	-1.52		
80	293	-1.61	-5.9	-25.71
	308	-2.06		
	323	-2.37		
100	293	-2.37	-5.94	-28.42
	308	-2.85		
	323	-3.22		
120	293	-2.74	-5.01	-26.54
	308	-3.19		
	323	-3.53		
140	293	-3	-7.35	-35.5
	308	-3.69		
	323	-4.04		
160	293	-3.3	-6.30	-32.94
	308	-3.95		
	323	-4.27		
200	293	-3.66	-5.93	-32.91
	308	-4.3		
	323	-4.64		

5.4. Cinética de adsorción

La segunda etapa de caracterización del CA y la ZN es el estudio cinético intrínseco de los dos adsorbentes al adsorber RhB. Se llevaron a cabo experimentos transitorios de adsorción y se realizaron en un adsorbedor de tanque agitado en régimen de control cinético, para tener la certeza de que no existan resistencias al transporte de masa inter e intra-partícula. Para

establecer las condiciones de operación, se realizaron experimentos a diferente concentración inicial y variación de temperatura. En la Tabla 5.7 se presenta el diseño de los experimentos para la realizar los estudios cinéticos.

Tabla 5.7. Diseño de experimentos cinéticos.

Experimento	C_{RhB0} (mg/L)	D_P (mm)	N (rpm)	Temperatura (°C)
Carbón activado				
1	50	0.044	200	25
2	100	0.044	200	25
3	300	0.044	200	25
4	100	0.044	200	25
5	100	0.044	200	35
6	100	0.044	200	45
Zeolita natural				
7	20	0.043	200	25
8	100	0.043	200	25
9	200	0.043	200	25
10	300	0.043	200	25

5.4.1. Efecto de la concentración inicial de adsorbato

Carbón activado

En la Figura 5.14 se presentan los datos obtenidos de los experimentos realizados a diferentes concentraciones iniciales de RhB bajo condiciones de control cinético. Se observa que la capacidad de adsorción aumentó con el aumento de la concentración inicial del colorante RhB, este fenómeno puede atribuirse a que a una alta concentración inicial de RhB proporciona la fuerza impulsora necesaria para que la RhB supere las resistencias de transferencias de masa entre la fase acuosa y el CA, además, la competencia entre las moléculas de RhB aumentó con el aumento de la concentración inicial del colorante, lo que influye significativamente en las curvas cinéticas de adsorción, esto también fue comprobado por (Ding et al. 2014). Al aumentar la concentración inicial en la solución, el nivel de

desaparición del colorante RhB en el seno de dicha solución es mayor, es decir, el valor final de la capacidad de adsorción del CA por unidad de masa aumenta para concentraciones iniciales crecientes, de acuerdo con lo predicho por la isoterma de equilibrio.

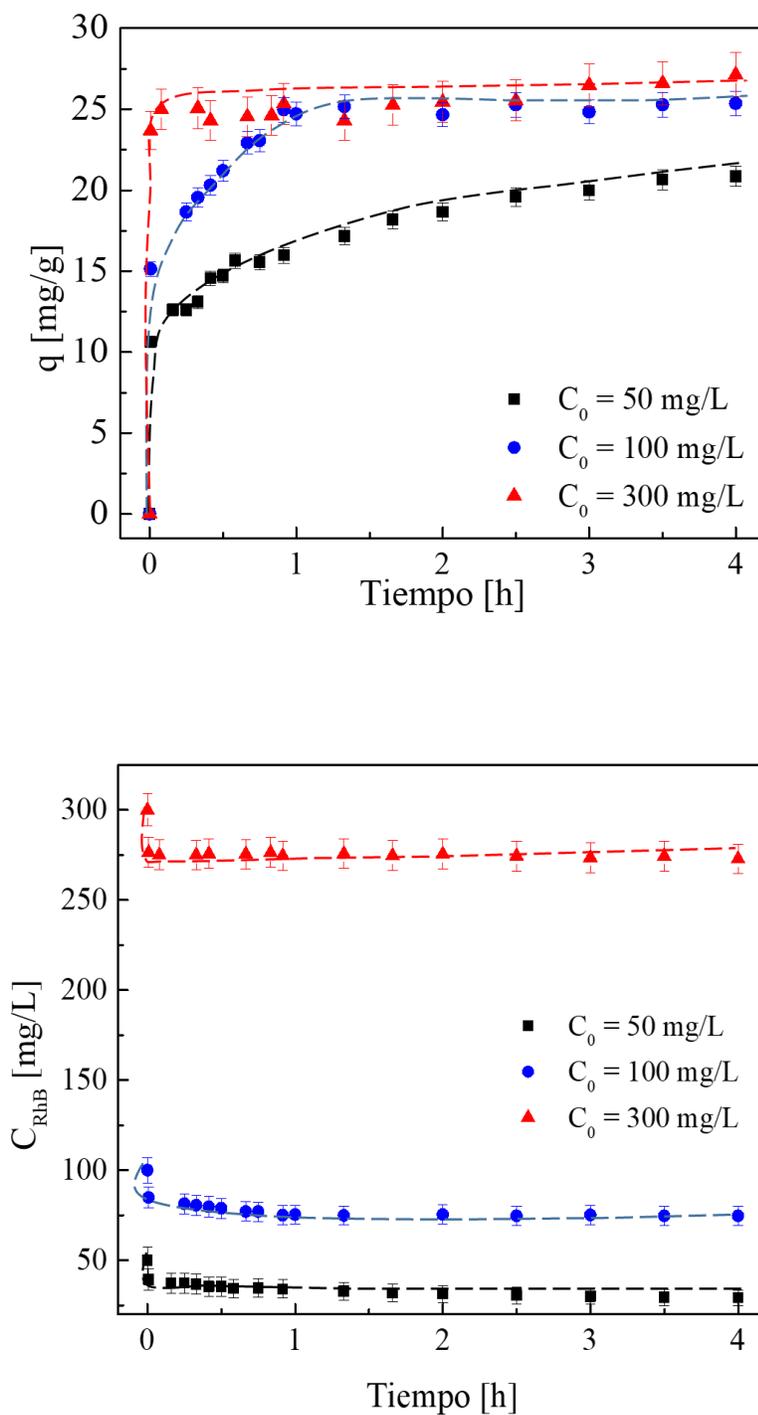
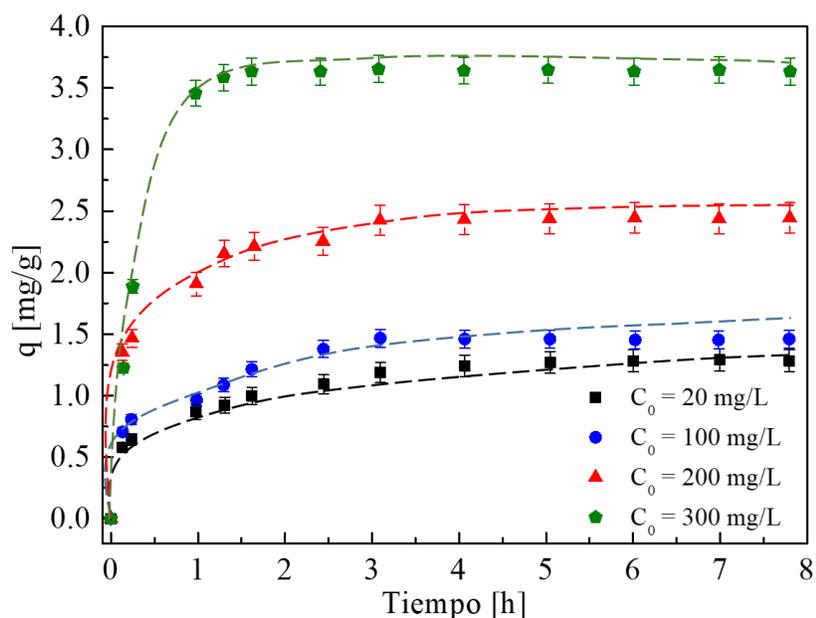


Figura 5.14. Efecto de la concentración inicial de RhB sobre CA.

Zeolita natural

En la Figura 5.15 se presentan los datos obtenidos de los experimentos realizados a diferentes concentraciones iniciales de RhB bajo condiciones de control cinético. Se observa que la capacidad de adsorción aumentó con el incremento en la concentración inicial de RhB, como se observó en la obtención de la isoterma en los experimentos de equilibrio. L. Wang et al., 2010 atribuyen este comportamiento a un incremento de la probabilidad de colisión entre las moléculas de RhB presentes en la fase fluida del sistema y los sitios activos de la ZN cuando incrementa la concentración del adsorbato en la fase fluida.

La concentración inicial del colorante RhB también influye significativamente en las curvas cinéticas de adsorción. Al aumentar la concentración inicial en la solución, el nivel de desaparición del colorante RhB en el seno de dicha solución es mayor, es decir, el valor final de la capacidad de adsorción del ZN por unidad de masa aumenta para concentraciones iniciales crecientes, de acuerdo con lo predicho por la isoterma de equilibrio.



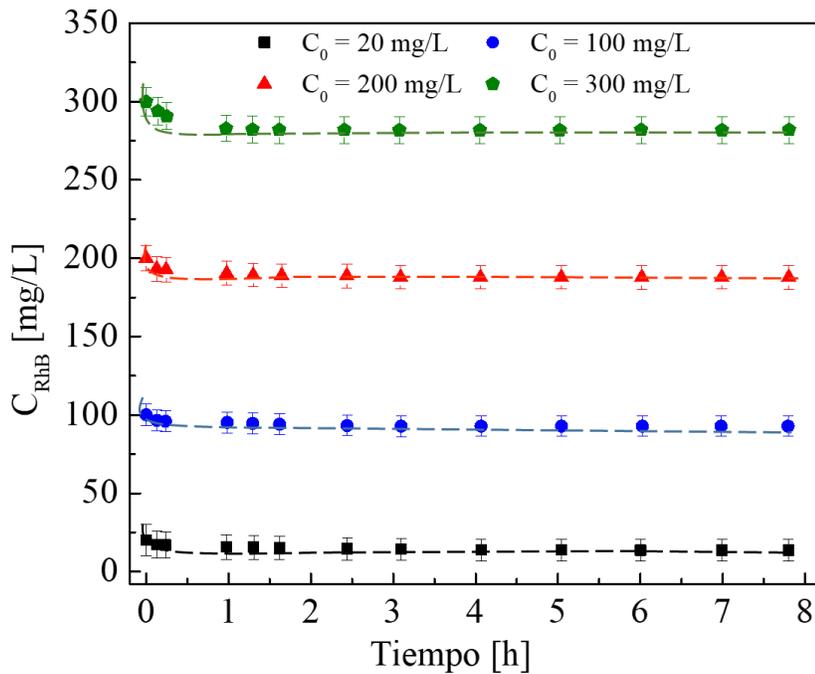


Figura 5.15. Efecto de la concentración inicial de RhB sobre ZN.

5.4.2. Efecto de la temperatura

Carbón activado

En la Figura 5.16 se presentan los datos obtenidos de los experimentos realizados a diferentes temperaturas, donde la capacidad de adsorción solo presentó un pequeño aumento al incrementar la temperatura de 25, 35 y 45 °C. La alta temperatura permitió una mejor movilidad de las moléculas de RhB y fue beneficiosa para la adsorción. El tamaño de la molécula de RhB es de largo 1.2 nm, alto 1.2 nm y ancho 0.5 nm y el tamaño de poro promedio del CA es de 3.4 nm. Por lo tanto, después de que el poro haya adsorbido las moléculas de RhB en la abertura, dificultará la entrada posterior de moléculas de RhB. La velocidad de difusión intra-partícula del adsorbato en los poros se intensificará a medida que aumente la temperatura, ya que la difusión es un proceso endotérmico, por lo tanto, la adsorción aumenta con la temperatura. Diversos autores han reportado el mismo comportamiento (Ding et al. 2014), (Gad and El-Sayed 2009).

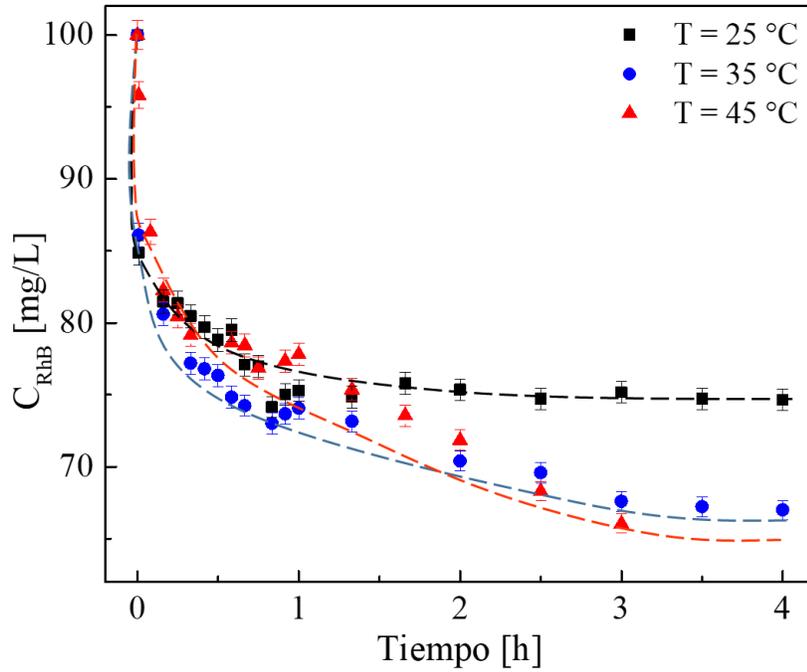
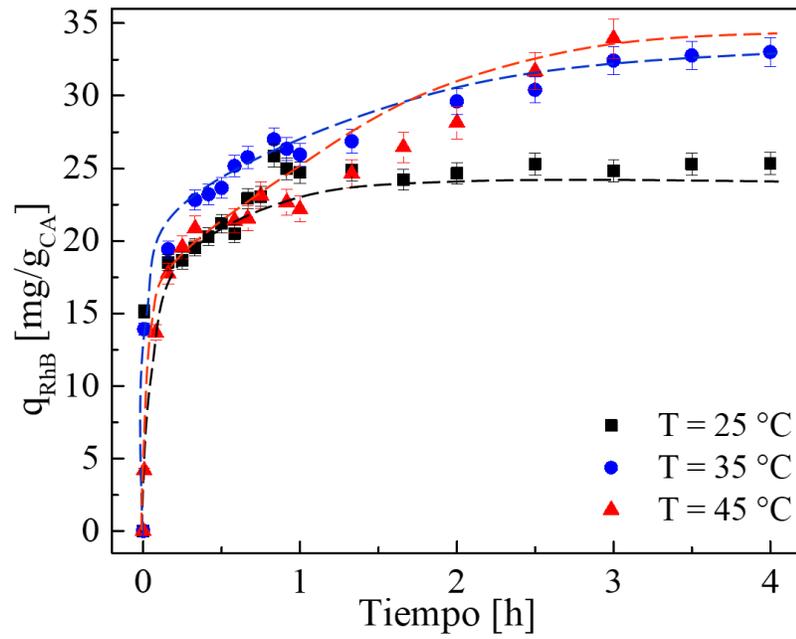


Figura 5.16. Efecto de la temperatura sobre CA.

5.5. Efecto de la difusión en la velocidad de adsorción

La tercera etapa de caracterización del CA y la ZN es el estudio sobre el efecto de los mecanismos difusivos en comportamiento cinético durante la adsorción de RhB en los dos adsorbentes, CA y ZN. Se realizaron experimentos transitorios de adsorción en un adsorbedor de tanque agitado en régimen de control cinético, para tener la certeza de que existan resistencias al transporte de masa inter e intra-partícula. Para establecer las condiciones de operación, se realizaron experimentos a diferentes velocidades de agitación, y diámetros de partícula. En la Tabla 5.8 se presenta el diseño de los experimentos para la realizar los estudios difusivos.

Tabla.5.8. Diseño de experimentos difusivos.

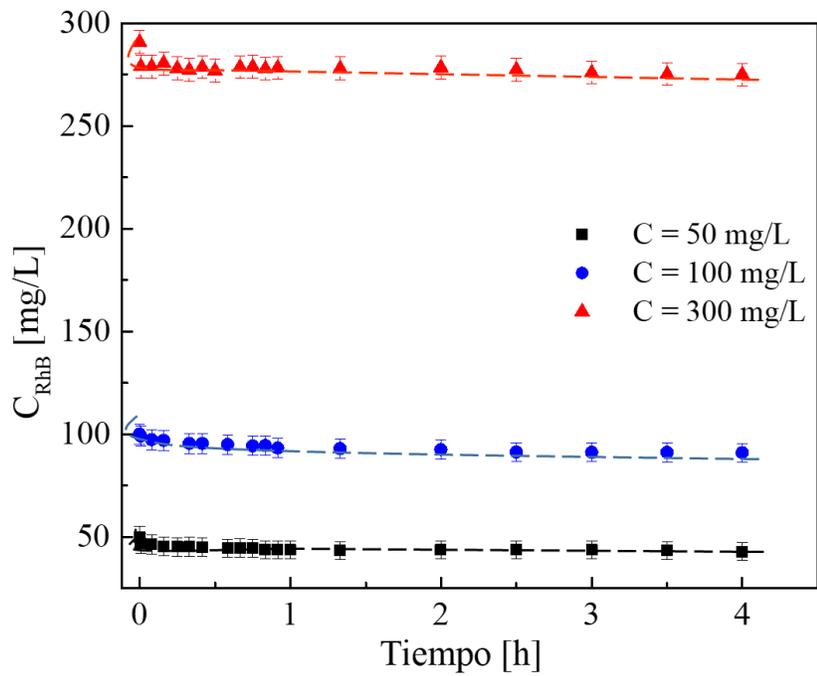
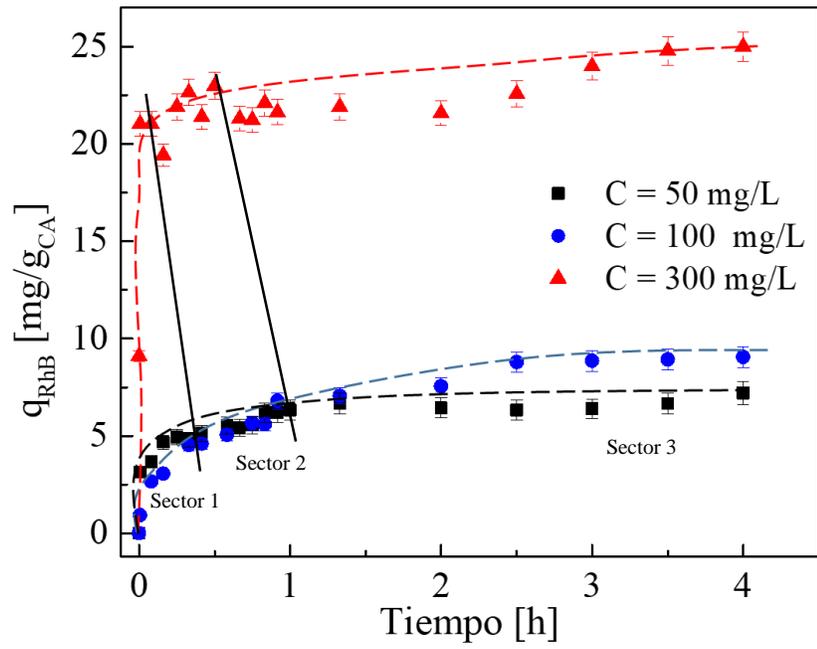
Experimento	C_{RhB0} (mg/L)	D_P (mm)	v_0 (rpm)	Temperatura (°C)
Carbón activado				
1	50	1	200	25
2	100	1	200	25
3	300	1	200	25
4	50	0.044	200	25
5	100	0.044	200	25
6	300	0.044	200	25
Zeolita natural				
7	20	1	200	25
8	20	2.5	200	25
9	20	1	200	20
10	20	1	200	35
11	20	1	200	50

5.5.1. Efecto de la concentración inicial de adsorbato

Carbón activado

En la Figura 5.17 se presentan los datos obtenidos de los experimentos realizados a diferentes concentraciones iniciales de RhB bajo condiciones donde existan resistencias a la transferencia de masa, se presentan dos diámetros de partícula 1 y 2.5 mm. Se observa que la capacidad de adsorción aumentó con el aumento de la concentración inicial del colorante RhB, este aumento en la capacidad de adsorción probablemente se deba al aumento en la fuerza impulsora del gradiente de concentración, que disminuye la resistencia a la transferencia de masa de iones entre el medio acuoso y el adsorbente, este mismo comportamiento lo han reportado (da Silva Lacerda et al. 2015). Se tiene una mayor capacidad de adsorción al diámetro de partícula de 1 mm porque se tiene mayor área de transferencia y más sitios activos para la adsorción del colorante RhB. Si consideramos tres secciones en la Figura 5.17 en los dos diámetros de partícula se puede mencionar lo siguiente: en la primera, sección la rapidez de adsorción es mayor que en las secciones dos y tres debido a que todos los sitios activos en el área interfacial de partículas están disponibles, aunado al hecho de que a tiempos cortos se tiene el mayor gradiente de concentración entre el seno del fluido y el centro de la partícula. En la segunda sección, la rapidez de adsorción se ve afectada por la disminución en el número de sitios activos en el CA. En esta sección es claro que las resistencias al transporte de masa intrapartícula son importantes como consecuencia de la estructura porosa del CA y la saturación de los poros con la RhB. En la tercera sección, se observa que se alcanza un pseudo-equilibrio en la rapidez de adsorción y el transporte de masa intrapartícula (Sze and McKay 2010).

a)



b)

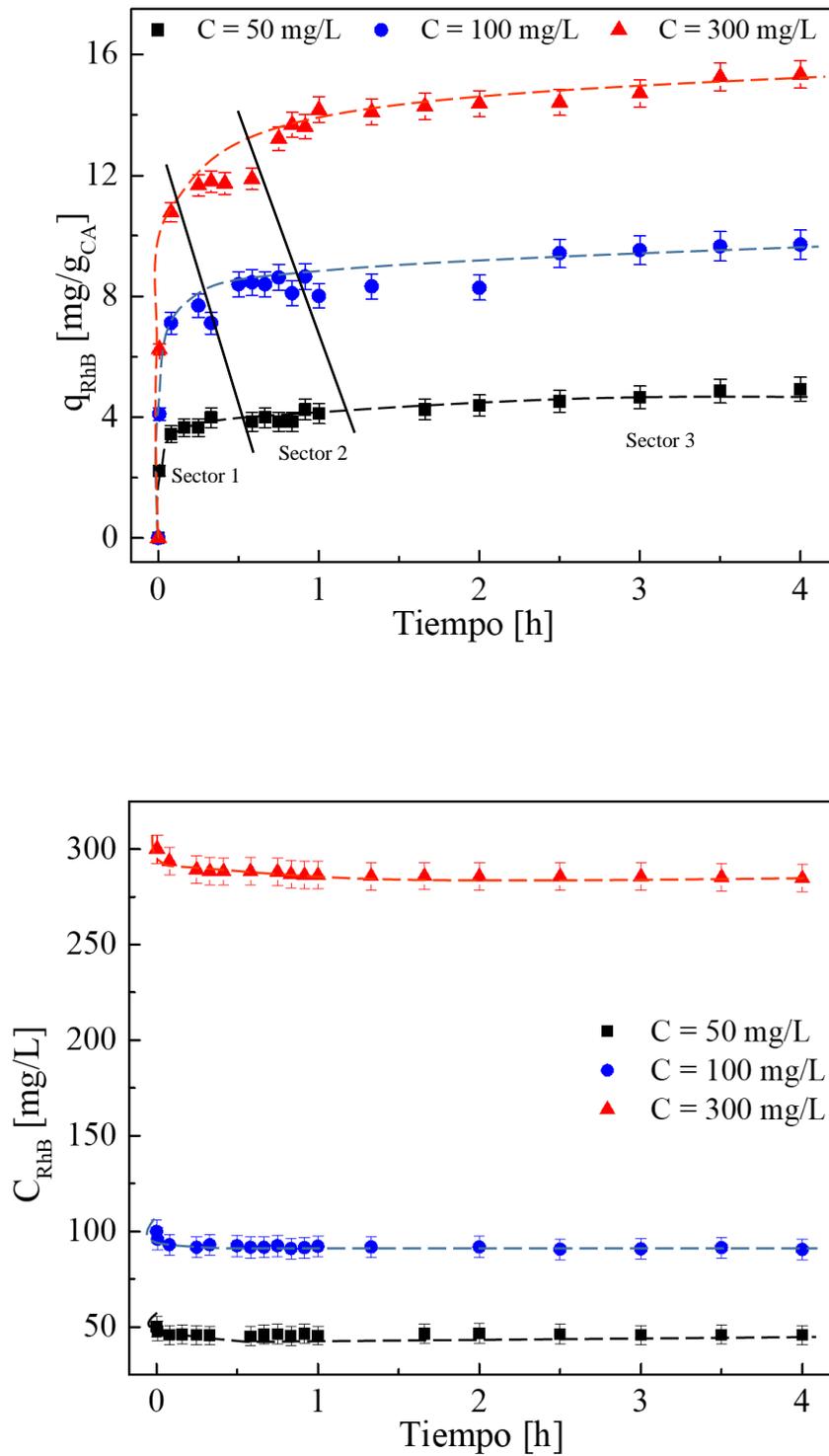


Figura 5.17. Efecto de la concentración inicial de RhB sobre CA con tamaño de partícula de a) 1 mm y b) 2.5 mm.

Zeolita natural

En la Figura 5.18 se presentan los datos obtenidos de los experimentos realizados a diferentes concentraciones iniciales de RhB bajo condiciones donde existan resistencias a la transferencia de masa. Se observa que la capacidad de adsorción aumentó con el incremento de la concentración inicial del colorante RhB, esto significa que a mayor concentración se reduce la resistencia al transporte de masa entre la fase líquida y la fase sólida debido a una mayor probabilidad de colisión entre las moléculas del colorante RhB y la superficie del adsorbente (Che-Galicia et al. 2014).

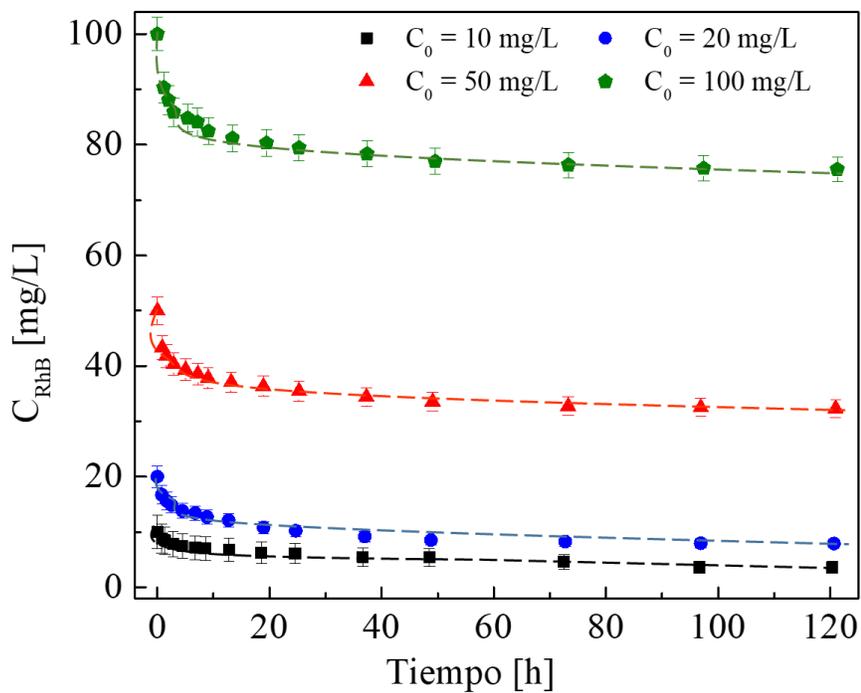
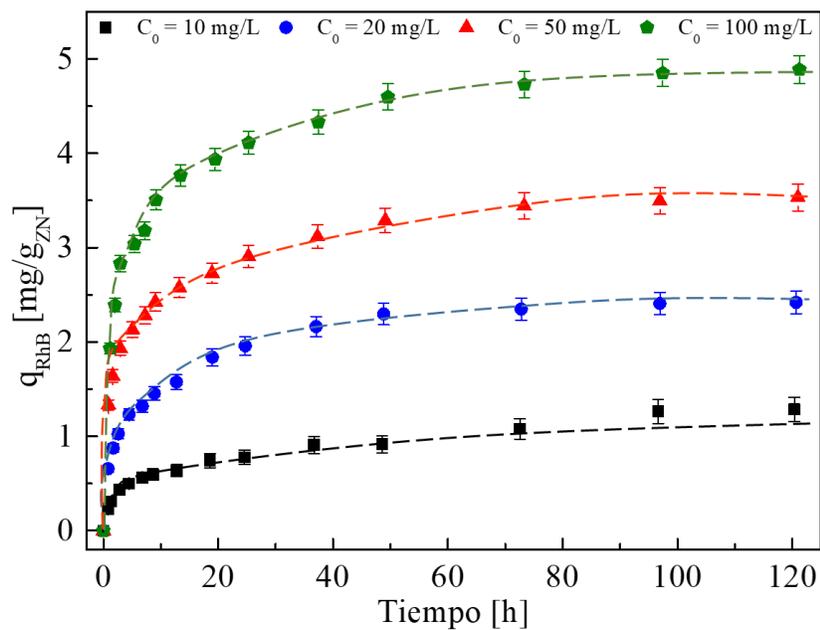


Figura 5.18. Efecto de la concentración inicial de RhB sobre ZN con un tamaño de partícula de 1 mm.

5.5.2. Efecto de la temperatura

Zeolita natural

En la Figura 5.19 se presentan los datos obtenidos de los experimentos realizados a diferentes temperaturas, donde la capacidad de adsorción sólo presentó un pequeño aumento al disminuir la temperatura de 20, 35 y 50 °C a un tamaño de partícula de 1 mm. La disminución en la capacidad de adsorción confirmó la naturaleza exotérmica del proceso. Aparte de la naturaleza exotérmica del proceso, como el adsorbente es poroso, el proceso de adsorción podría ser controlado por el mecanismo de difusión. Como se mencionó anteriormente, el efecto de la temperatura sobre la adsorción del colorante RhB en la ZN estudiada es favorable. La disminución de la temperatura aumenta la cantidad de colorante adsorbido sobre la ZN, es decir, la adsorción disminuye con el aumento de la temperatura y puede deberse a que el enlace físico entre los compuestos orgánicos (incluidos los colorantes) y los sitios activos del adsorbente se debilita conforme la temperatura aumenta. Además, se incrementa la solubilidad del colorante debido a que las fuerzas de interacción entre el soluto y solvente son más fuertes que las del soluto y el adsorbente, por lo tanto, es más difícil de adsorberse el soluto. También se ha propuesto que la adsorción de moléculas de agua sobre un sólido incrementa conforme la temperatura disminuye, de esta manera, existe una competencia por los sitios activos entre las moléculas del colorante y las moléculas del agua. Por lo que puede decirse, que a temperaturas más bajas las interacciones electrostáticas son más intensas entre las moléculas del colorante RhB y los sitios activos en la ZN, en comparación con las interacciones entre las moléculas del agua y los sitios activos de la ZN. A mayor temperatura se induce una mayor movilidad de las moléculas del colorante causando desorción (Che-Galicia et al. 2014).

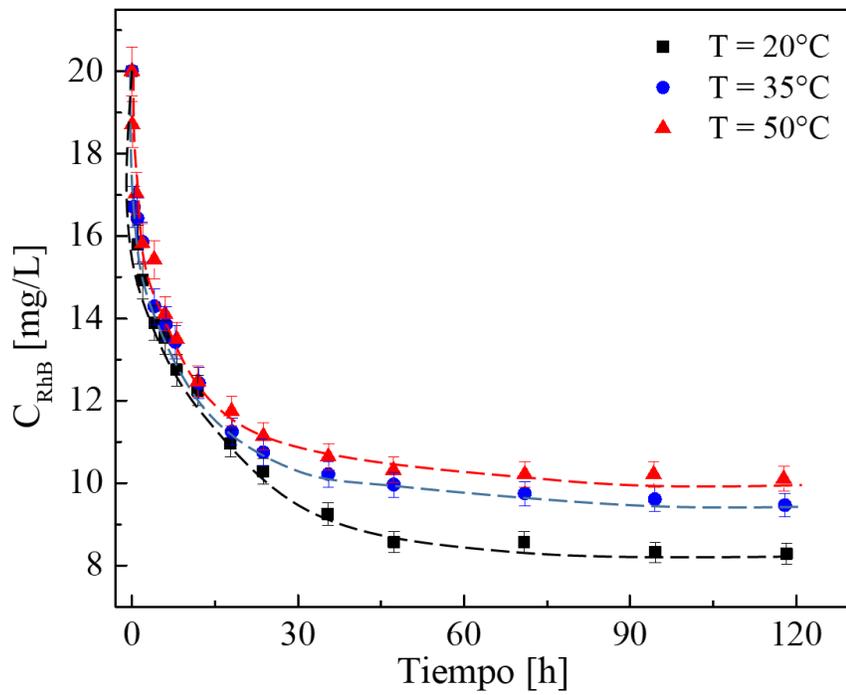
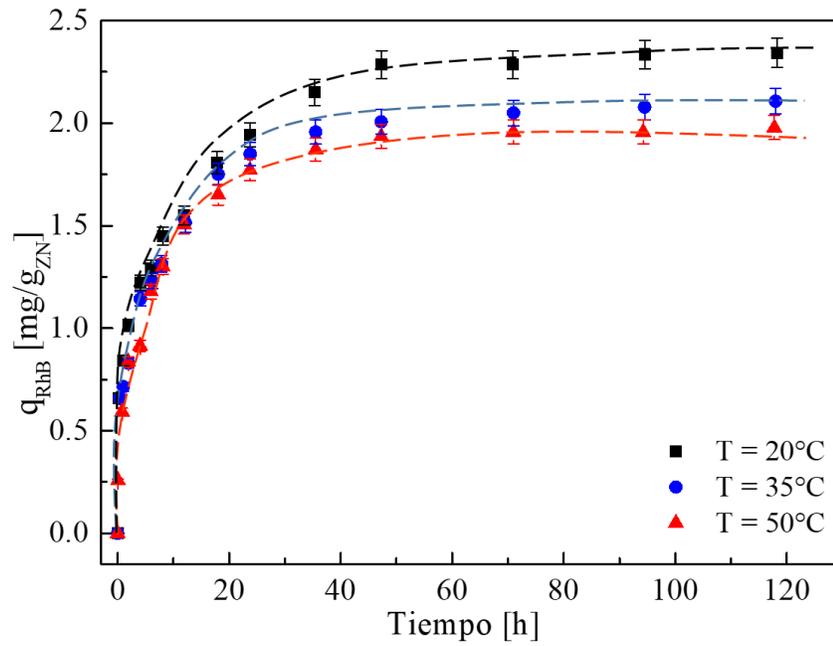


Figura 5.19. Efecto de la temperatura sobre ZN.

5.5.3. Efecto del tamaño de partícula

Carbón activado

En la Figura 5.20 se presentan los datos obtenidos de los experimentos realizados a diferentes diámetros de partícula del CA. Donde se observa que con la disminución de tamaño de partícula, la adsorción aumenta porque la capacidad de adsorción es directamente proporcional a la superficie expuesta total e inversamente proporcional al diámetro de partícula para un adsorbente no poroso. Esto se debe al hecho de que la adsorción es un fenómeno superficial; los tamaños de partícula de adsorbentes más pequeños ofrecían un área de superficie comparativamente más grande y, por lo tanto, una mayor remoción del colorante RhB en el equilibrio. Esto se puede explicar por el hecho de que, para partículas más pequeñas, se presenta un área de superficie externa grande a las moléculas del colorante RhB en la solución que resulta una fuerza impulsora menor por unidad de superficie para la transferencia de masa que cuando se usan partículas más grandes, dicho comportamiento lo obtuvieron (Gad and El-Sayed 2009). Además de la adsorción en la superficie externa del adsorbente existe la difusión intra-partícula de la superficie exterior hacia dentro de los poros del material, donde la resistencia difusional al transporte de masa es mayor para las partículas grandes, por lo tanto, se sugiere que las moléculas del colorante RhB no penetren completamente la partícula o que las moléculas del colorante RhB se adsorben cerca de la superficie externa de la partícula.

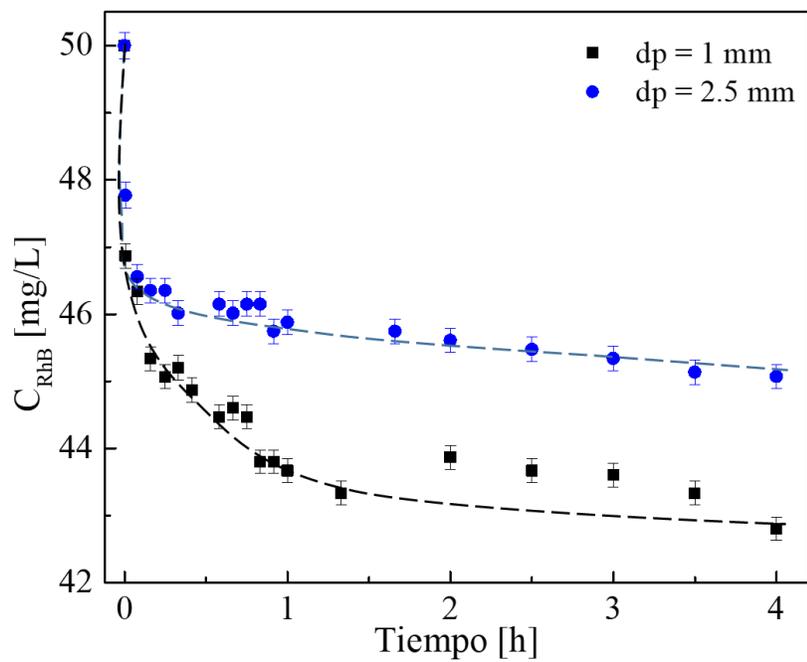
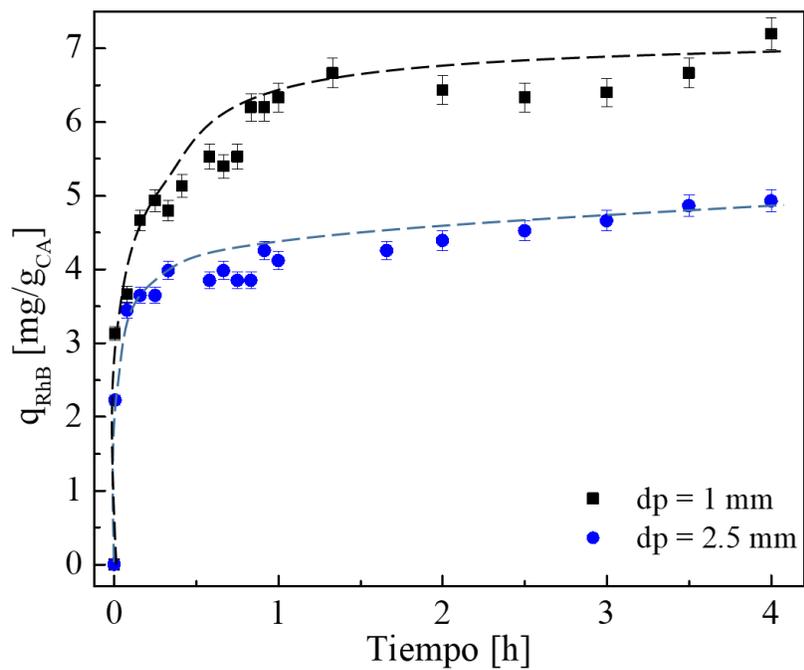


Figura 5.20. Efecto del tamaño de partícula del CA.

Zeolita natural

En la Figura 5.21 se presentan los datos obtenidos de los experimentos realizados a diferentes diámetros de partícula de la ZN. La adsorción es un fenómeno superficial; como tal, el grado de adsorción es proporcional a la superficie específica, es decir, la parte superficial total que está disponible para la adsorción. Se puede observar que la capacidad de adsorción aumentó con la disminución del tamaño de las partículas, (Che-Galicia et al. 2014) reportan la misma tendencia al disminuir el diámetro de partícula del adsorbente. La disminución del tamaño de partícula conduce a un aumento en el área superficial y por lo tanto a un aumento en las oportunidades de adsorción en la superficie del adsorbente. Además de la adsorción en la superficie externa del adsorbente también existe la difusión intrapartícula de la superficie exterior hacia dentro de los poros del material. La resistencia difusional al transporte de masa es mayor para las partículas grandes. Debido a diversos factores, como la longitud de la ruta difusional o resistencia al transporte de masa, tiempo de contacto y secciones bloqueadas de la partícula que no pueden ser utilizada para la adsorción, por lo tanto, se sugiere que las moléculas del colorante RhB no penetren completamente la partícula o que las moléculas del colorante RhB se adsorben cerca de la superficie externa de la partícula.

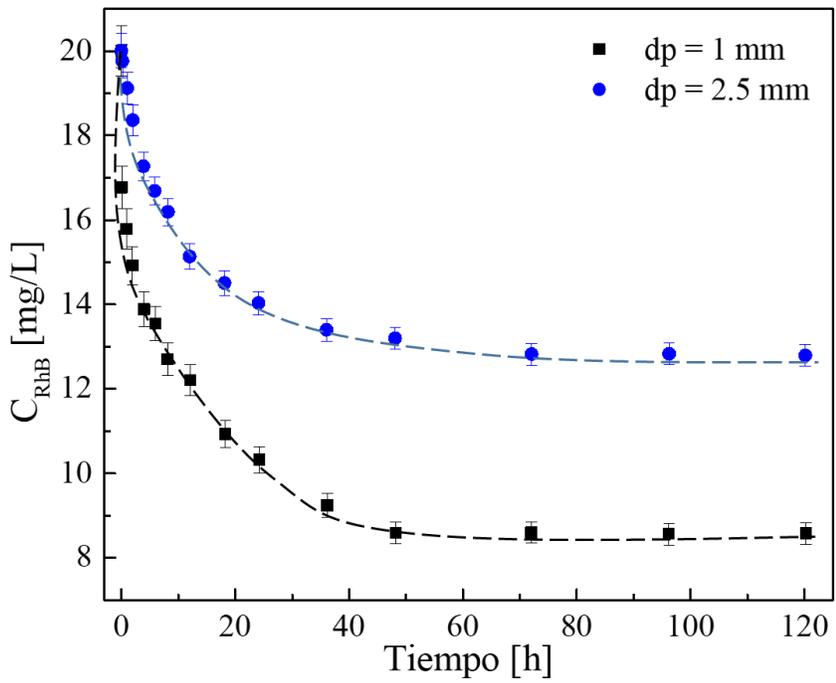
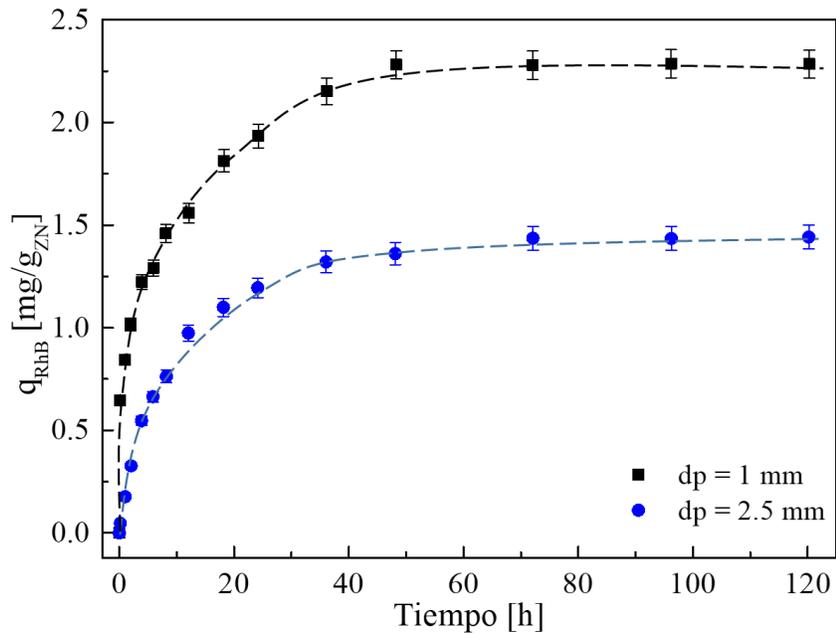


Figura 5.21. Efecto del tamaño de partícula del ZN.

5.6. Ajuste de los resultados al modelo cinético de Langmuir

Los modelos cinéticos de adsorción son importantes en la remoción de colorantes de los efluentes. En los experimentos de tanque agitado se probó el modelo cinético de Langmuir descrito en el apartado 4.6 para ambos adsorbentes. En las tablas 5.9 y 5.10 se presentan los valores de los parámetros cinéticos de adsorción a las diferentes condiciones iniciales tales como concentración inicial del colorante RhB, temperatura y diámetro de partícula para los sistemas RhB en CA y RhB en ZN, respectivamente. La estimación de los parámetros se obtuvo mediante la minimización de una función objetivo denominada RSS (β) y es la siguiente:

$$RSS(\beta) = \sum_{n=1}^{n_{resp}} W_n \sum_{k=1}^{n_{exp}} (F_{k,n} - \hat{F}_{k,n})^2 \quad (5.5)$$

donde β es el vector de parámetros óptimo, n_{exp} es el número de experimentos independientes, n_{resp} es el número de respuestas, $F_{k,n}$ y $\hat{F}_{k,n}$ son las n-ésimas respuestas experimentales y predichas para la k-ésima observación, respectivamente y W_n es el factor de ponderación asignado a la enésima respuesta. Esta función objetivo se resolvió mediante el método de mínimos cuadrados de Levenberg-Marquardt programado en un código en ambiente Fortran, en el cual se obtiene el intervalo de confianza del 95% para el parámetro estimado y el modelo ajustó adecuadamente a las observaciones en ambos adsorbentes.

Carbón activado

Tabla 5.9. Parámetros de ajuste para el modelo cinético de Langmuir para la adsorción de RhB en CA.

	k_a [$g_{CA}/mg\ h$]	k_d [$g_{CA}/cm^3\ h$]
Concentración inicial		
100 mg L ⁻¹	3.16 x 10 ⁻²	3.20 x 10 ⁻²
Temperatura		
25 °C	2.89 x 10 ⁻²	1.01 x 10 ⁻²
35 °C	3.03 x 10 ⁻²	4.84 x 10 ⁻²
45 °C	3.11 x 10 ⁻²	3.2 x 10 ⁻¹
Diámetro de partícula		

1 mm	3.63×10^{-2}	6.35×10^{-1}
2.5 mm	2.89×10^{-2}	1.01×10^{-2}

De la Tabla 5.9 se observa que los valores de k_a aumentan al incrementar la temperatura, lo que comprueba que la adsorción del colorante RhB en CA es mayor al aumentar la temperatura así como ocurre experimentalmente. Al variar el diámetro de partícula el valor de k_a es mayor al diámetro de 1mm en comparación con el de 2.5 mm, esto corresponde a que existe una mayor adsorción al disminuir el diámetro de partícula, ya que existe mayor área de transferencia y disminuyen los fenómenos difusivos. Por otra parte, los valores de k_a en la mayoría de los casos si cumplieron el fenómeno de ser menores que los de adsorción. Se puede concluir que el modelo cinético de Langmuir ajusta adecuadamente a los datos experimentales transitorios de la adsorción de RhB sobre CA. En las figuras 5.22, 5.23 y 5.24 se ilustran los comportamientos anteriormente mencionados de los datos experimentales junto con las curvas teóricas cinéticas a las diferentes condiciones iniciales.

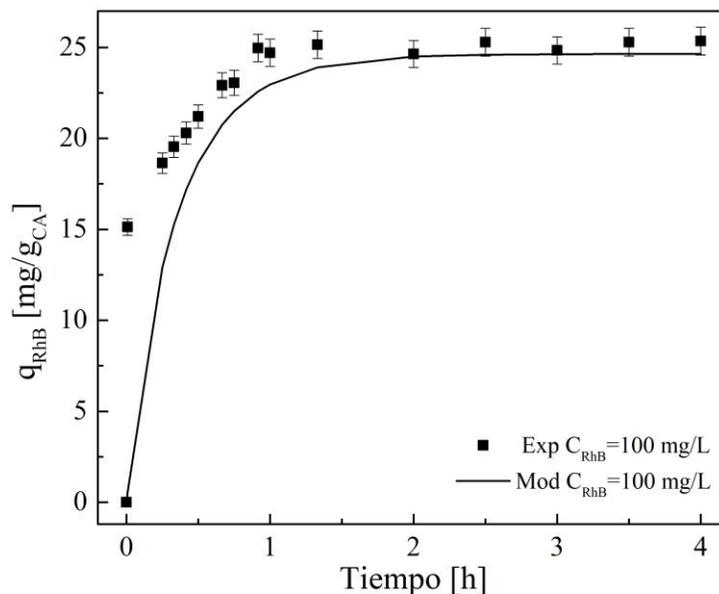


Figura 5.22. Adsorción de RhB en CA, q en función del tiempo utilizando el modelo cinético de Langmuir a una concentración inicial de 100 mg/l.

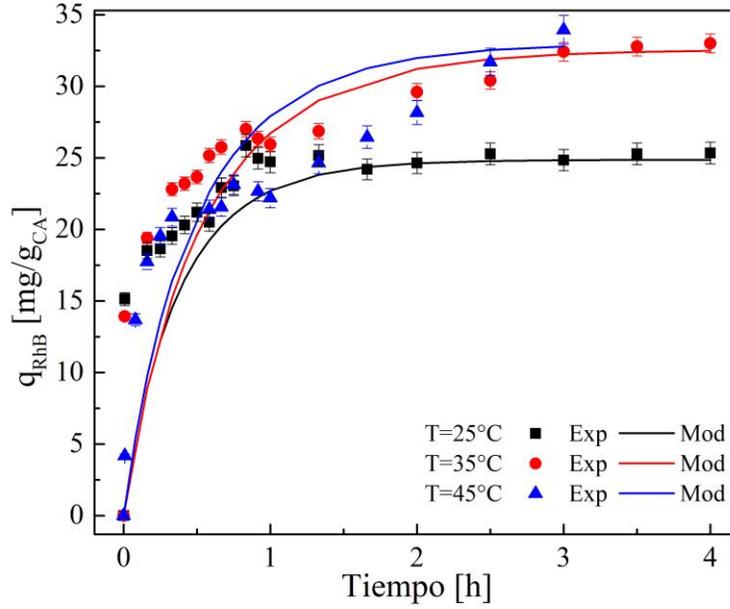


Figura 5.23. Adsorción de RhB en CA, q en función del tiempo utilizando en modelo cinético de Langmuir a diferentes temperaturas.

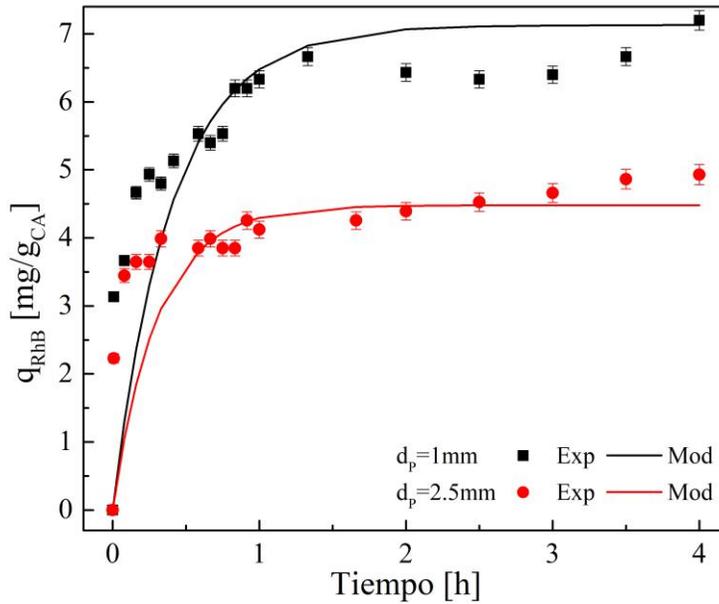


Figura 5.24. Adsorción de RhB en CA, q en función del tiempo utilizando el modelo cinético de Langmuir a diferentes diámetros de partícula.

Zeolita natural

Tabla 5.10 Parámetros de ajuste para el modelo cinético de Langmuir para la adsorción de RhB en ZN.

	k_a [$g_{ZN}/mg\ h$]	k_d [$g_{ZN}/cm^3\ h$]
Concentración inicial		
100 mg L ⁻¹	1.34 x 10 ⁻¹	6.45E-02
Temperatura		
20 °C	5.89 x 10 ⁻²	1.54 x 10 ⁻²
35 °C	5.58 x 10 ⁻²	2.10 x 10 ⁻³
50 °C	5.11 x 10 ⁻²	1.68 x 10 ⁻³
Diámetro de partícula		
1 mm	5.27 x 10 ⁻²	1.35 x 10 ⁻³
2.5 mm	4.97 x 10 ⁻²	1.51 x 10 ⁻²

A partir de la Tabla 5.10 se puede observar que disminuye el valor k_a al incrementar la temperatura, lo que comprueba que la adsorción del colorante RhB sobre la ZN disminuye al incrementar la temperatura así como ocurre experimentalmente. De igual manera, el valor de k_a es mayor a un diámetro de partícula de 1 mm, esto confirma que se tiene una mayor adsorción a un diámetro de partícula menor, ya que el área de transferencia es mayor y los fenómenos difusivos disminuyen. Por otra parte, los valores de k_d en todos los casos cumplieron el fenómeno de ser menores que los de adsorción. Se puede concluir que el modelo cinético de Langmuir ajusta adecuadamente a los datos experimentales transitorios de la adsorción de RhB sobre ZN. En las Figuras 5.25, 5.26 y 5.27 se ilustran los comportamientos anteriormente mencionados de los datos experimentales junto con las curvas teóricas cinéticas a las diferentes condiciones iniciales.

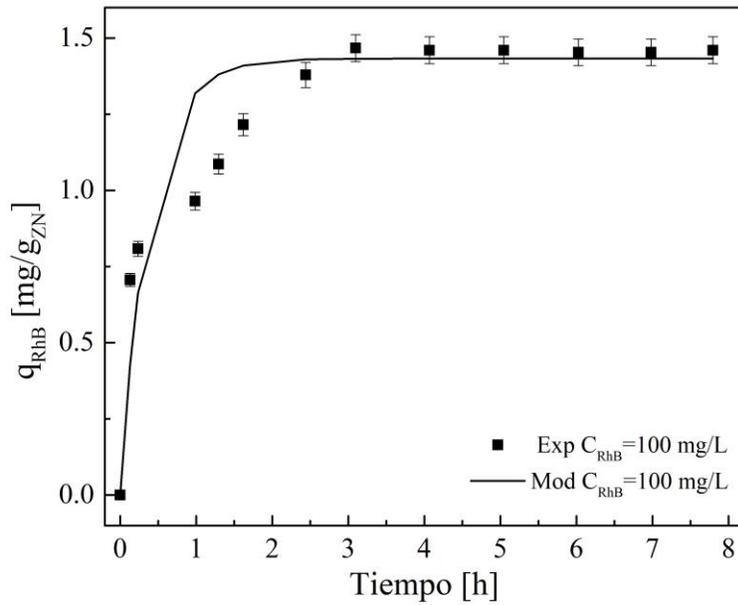


Figura 5.25. Adsorción de RhB en ZN, q en función del tiempo utilizando el modelo cinético de Langmuir a una concentración inicial de 100 mg/L.

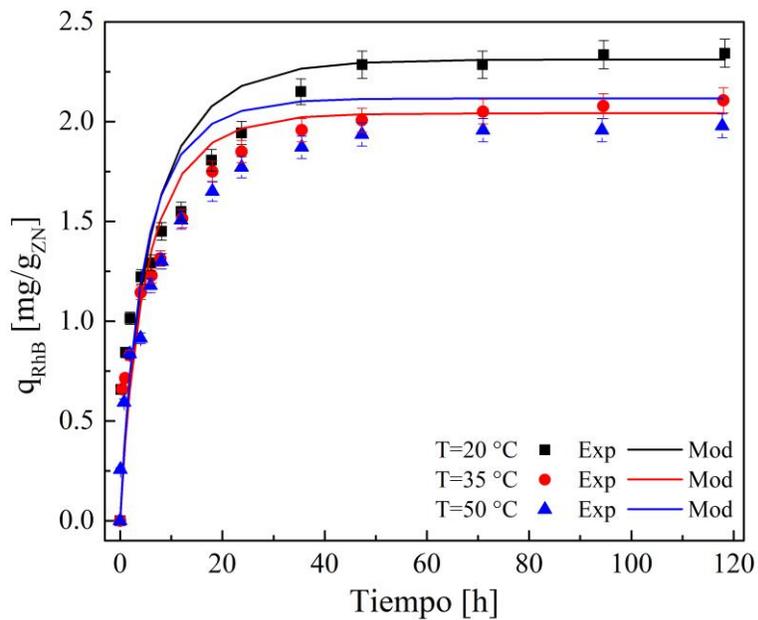


Figura 5.26. Adsorción de RhB en ZN, q en función del tiempo utilizando en modelo cinético de Langmuir a diferentes temperaturas.

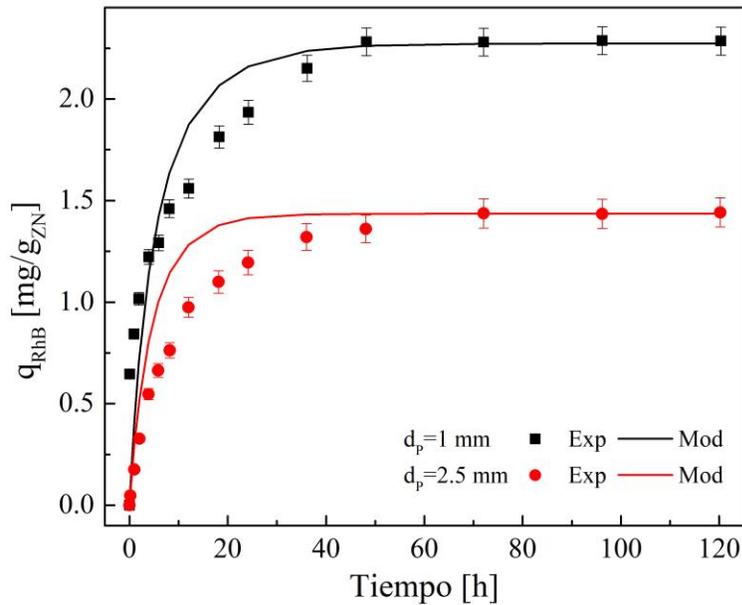


Figura 5.27. Adsorción de RhB en ZN, q en función del tiempo utilizando el modelo cinético de Langmuir a diferentes diámetros de partícula.

5.6.1. Cálculo de las energías de adsorción y desorción

La magnitud de la energía de activación puede dar una idea del tipo de adsorción que se tiene. Hay dos tipos principales de adsorción: física y química. Como se mencionó en el apartado 2.4 la fisisorción varía de 1 a 40 kJ/mol y las fuerzas de atracción entre las moléculas de RhB y el CA o la ZN son tipo Van der Waals y son débiles y la quimisorción es mayor a 40 kJ/mol y es el tipo de adsorción que afecta la velocidad de una reacción química, aquí los átomos o moléculas adsorbidos se sujetan a la superficie por fuerzas del mismo tipo que las que ocurren entre átomos unidos en las moléculas. La energía de adsorción y desorción para ambos adsorbentes se calcularon mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (5.4)$$

donde k_0 es el factor pre exponencial que es independiente de la temperatura, Ea es la energía de activación kJ/mol, R es la constante universal de los gases 8.314 J/mol K y T es la temperatura de adsorción K.

Los valores de las constantes de velocidad obtenidos de acuerdo con el modelo cinético de Langmuir se pueden usar para calcular la energía de adsorción y desorción para el CA y la ZN, en la Tabla 5.11 se presentan los resultados.

Tabla 5.11. Energías de adsorción y desorción del RhB sobre CA y ZN.

	E_a [kJ/mol]	E_d [kJ/mol]	Tipo de adsorción
Carbón activado	19.08	71.01	Física
Zeolita natural	4.86	36.91	Física

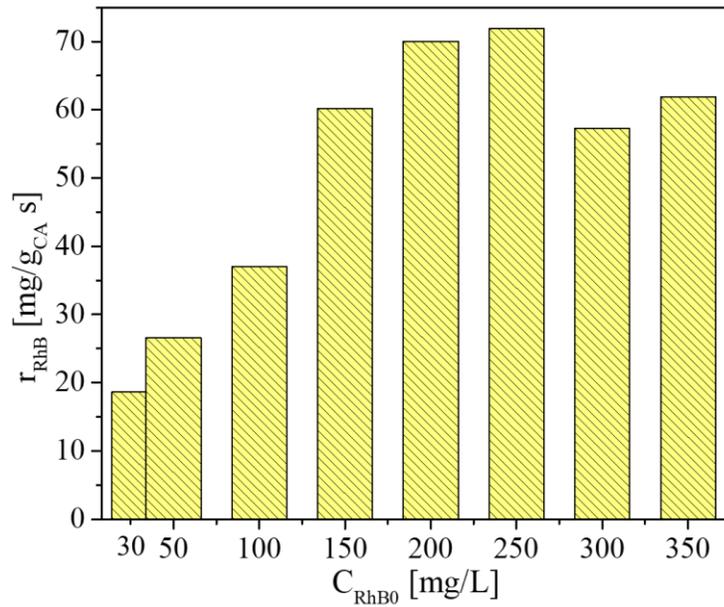
5.7. Análisis de la velocidad de adsorción inicial

La cuarta etapa de caracterización del CA y la ZN es el estudio de las velocidades de adsorción inicial de los dos adsorbentes al adsorber Rodamina B. Se llevaron a cabo experimentos transitorios a tiempos pequeños en comparación con los experimentos dinámicos para poder obtener las tendencias al variar la concentración inicial, temperatura y el diámetro de partícula. Con la finalidad de tener un mejor entendimiento de los fenómenos que están involucrados en la adsorción, ya sea superficiales o en los poros.

5.7.1. Efecto de la concentración

En la Figura 5.28 se muestran los resultados obtenidos de los experimentos realizados a diferentes concentraciones iniciales del colorante RhB sobre CA para determinar las velocidades de adsorción inicial utilizando un diámetro de partícula de 0.04 mm. Donde se observa que al aumentar la concentración inicial de 30 a 250 mg/L la velocidad de adsorción inicial aumenta, los resultados sugieren a mayor concentración inicial del colorante RhB existe una mayor disponibilidad con la superficie del adsorbente, es decir, la adsorción es superficial. Se tiene una disminución en la velocidad de adsorción inicial a las concentraciones de 300 y 350 mg/L, esto podría ser debido a que existen fenómenos difusivos que afecten el gradiente de concentración que existe entre la fase acuosa y la fase sólida (Kadirvelu et al. 2005).

a)



b)

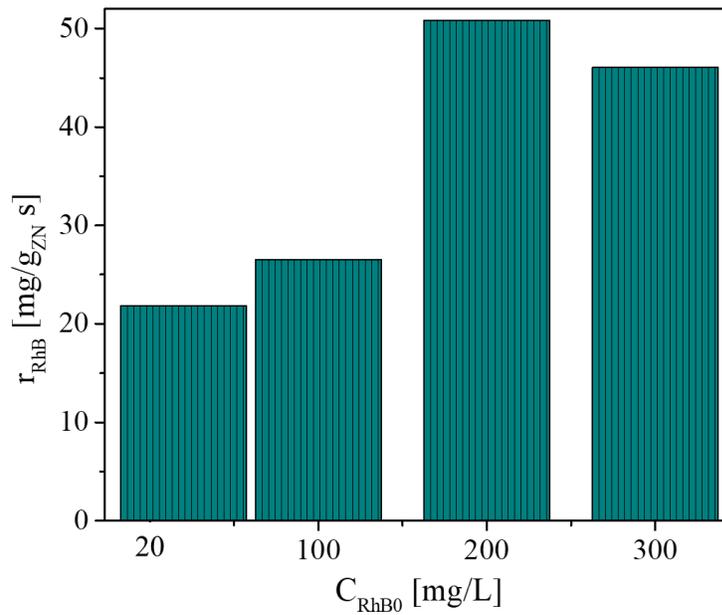


Figura 5.28. Efecto de la concentración inicial de RhB en las velocidades de adsorción inicial sobre a) CA y b) ZN a un diámetro de partícula de 0.04 mm.

En la Figura 5.28 se presentan los datos obtenidos de los experimentos realizados a diferentes concentraciones iniciales del colorante RhB sobre ZN para determinar las velocidades de adsorción inicial utilizando un diámetro de partícula de 0.04 mm. Donde se

muestra que al incrementar la concentración inicial de 20 a 200 mg/L la velocidad de adsorción inicial aumenta, esta tendencia puede explicarse a partir de que la adsorción se lleva a cabo en la superficie del adsorbente, en donde se tiene mayor disponibilidad de contacto con la solución del colorante RhB. A la concentración de 300 mg/L la velocidad de adsorción inicial disminuye, este comportamiento podría ser debido a que existen fenómenos difusivos que afecten el gradiente de concentración que hay entre la fase acuosa y la fase sólida (Yousef, El-Eswed, and Al-Muhtaseb 2011).

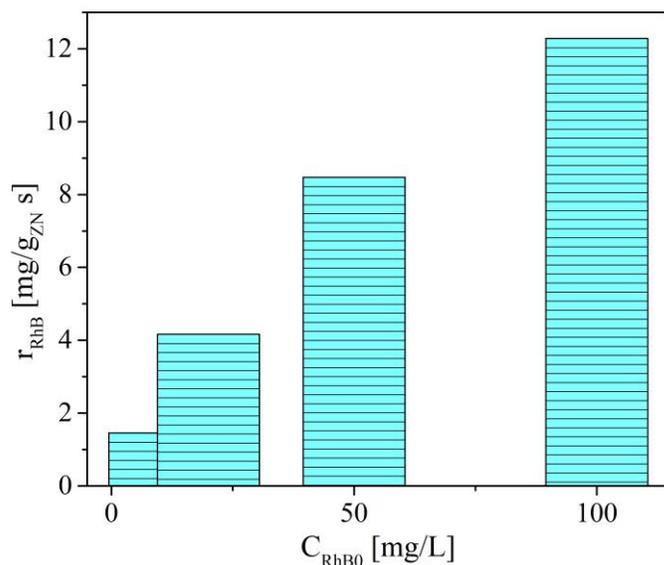


Figura 5.29. Efecto de la concentración inicial de RhB en las velocidades de adsorción inicial sobre ZN a un diámetro de partícula de 1 mm.

En la Figura 5.29 se presentan los datos obtenidos de los experimentos realizados a diferentes concentraciones iniciales del colorante RhB sobre ZN para determinar las velocidades de adsorción inicial utilizando un diámetro de partícula de 1 mm. Donde se puede observar que la tendencia incrementa al aumentar la concentración inicial, cabe recalcar que las velocidades de adsorción inicial son muy bajas en comparación con las obtenidas a un diámetro de partícula de 0.04 mm, esto podría ser a que existen fenómenos difusivos que afecten la adsorción.

5.7.2. Efecto de la temperatura

Carbón activado

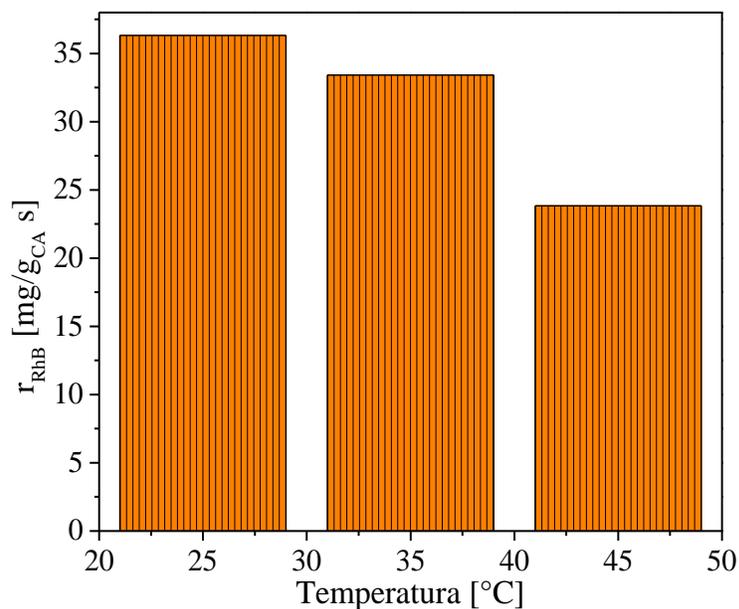


Figura 5.30. Efecto de la temperatura en las velocidades de adsorción inicial sobre CA.

En la Figura 5.30 se muestran los resultados obtenidos de los experimentos realizados a diferentes temperaturas para determinar las velocidades de adsorción inicial sobre CA. Se observa que las velocidades de adsorción inicial disminuyen al aumentar la temperatura, esto puede deberse a que los enlaces físicos del colorante RhB y los sitios activos del adsorbente se debilitan con el aumento de la temperatura, donde se induce una mayor movilidad de las moléculas del colorante. También podría existir la posibilidad de una competencia por los sitios activos entre las moléculas del colorante RhB y las moléculas del agua (Gamaliel 2011).

Zeolita natural

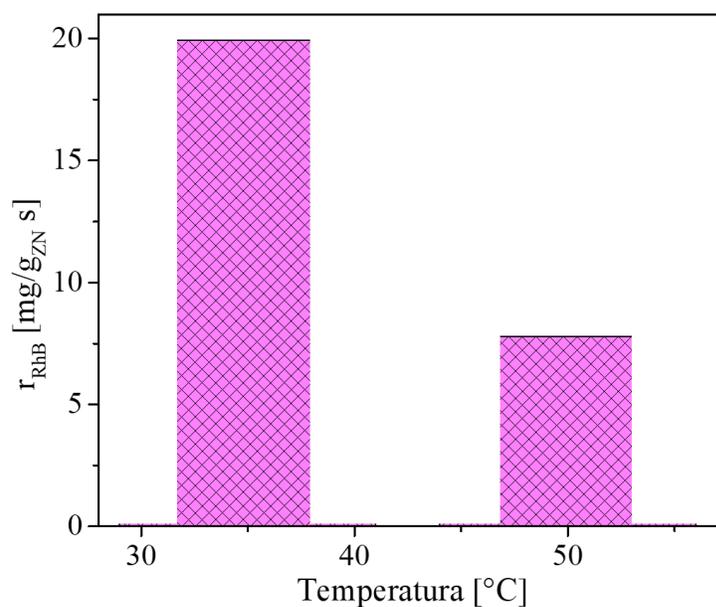


Figura 5.31. Efecto de la temperatura en las velocidades de adsorción inicial sobre ZN.

En la Figura 5.31 se muestran los resultados obtenidos de los experimentos realizados a las temperaturas de 35 y 50 °C para determinar las velocidades de adsorción inicial sobre ZN. La velocidad de adsorción inicial a la temperatura de 35 °C es mayor a la de 50°C esta diferencia se sugiere que es debido a que los enlaces físicos del colorante RhB y los sitios activos del adsorbente se debilitan con el aumento de la temperatura, donde podría hacer mayor movilidad de las moléculas del colorante (Gamaliel 2011).

5.7.3. Efecto del tamaño de partícula

Carbón activado

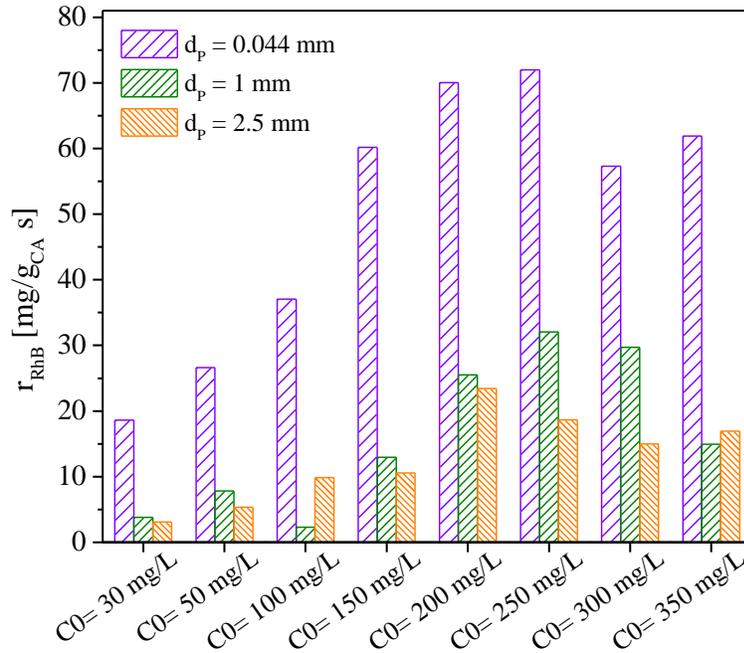


Figura 5.32. Efecto del tamaño de partícula en las velocidades de adsorción inicial sobre CA.

En la Figura 5.32 se muestran los resultados obtenidos de los experimentos realizados a diferentes diámetros de partícula y a diferentes concentraciones iniciales para determinar las velocidades de adsorción inicial sobre CA. Se puede observar que al incrementar la concentración inicial de 30 a 250 mg/L y a un diámetro de partícula más pequeño la velocidad de adsorción inicial aumenta, esto se debe a que hay una disponibilidad de área superficial mayor para la adsorción, ya que la adsorción es un fenómeno de superficie. En comparación con las concentraciones iniciales de 300 y 350 mg/L hay una disminución en la velocidad de adsorción esto podría ser por la presencia de fenómenos difusivos, que podrían ser inter o intra-partícula que predominen, cabe recalcar que se sigue cumpliendo el comportamiento de una velocidad de adsorción inicial mayor a un diámetro de partícula menor (Kadirvelu et al. 2005).

Zeolita natural

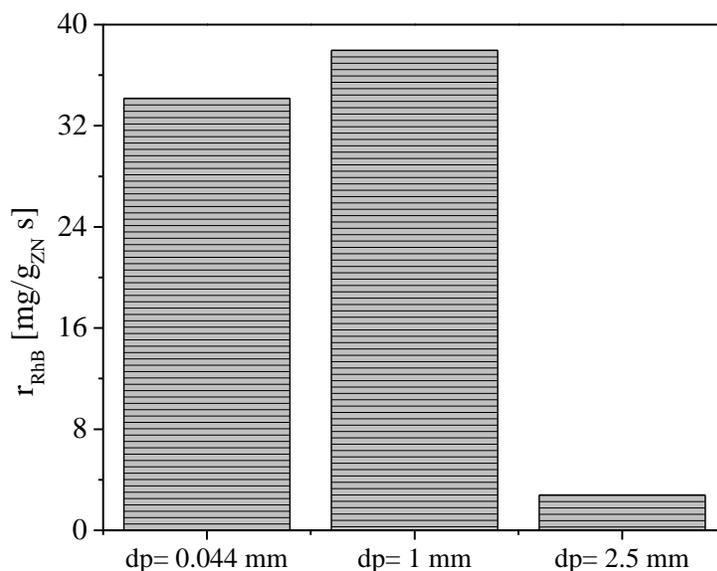


Figura 5.33. Efecto del tamaño de partícula en las velocidades de adsorción inicial sobre ZN.

En la Figura 5.33 se muestran los resultados obtenidos de los experimentos realizados a diferentes diámetros de partícula para determinar las velocidades de adsorción inicial sobre ZN. La tendencia que presentan los resultados obtenidos es un poco irregular, esto se le atribuye a que pudo haber existido error experimental, ya que la diferencia que hay entre la velocidad de adsorción inicial al diámetro de partícula de 0.04 mm y el de 1 mm no es muy grande. Aunado a esto, se podría decir que las velocidades de adsorción inicial disminuyen al aumentar el diámetro de partícula, como consecuencia de los fenómenos difusivos que se vuelven dominantes a mayores diámetros de partícula (Guzmán González, 2013).

5.8. Análisis entre carbón activado y zeolita natural

En la Tabla 5.12 se presenta un resumen con los resultados obtenidos de ambos adsorbentes y así poder comparar como son los mecanismos de adsorción durante la remoción del colorante RhB sobre el CA y la ZN.

Tabla 5.12. Mecanismos de adsorción del colorante RhB sobre el CA y la ZN.

Mecanismos de adsorción	Carbón activado	Zeolita natural
Caracterización	<p>Isoterma tipo IV e histéresis H₄, típica de materiales complejos con microporos y mesoporos Área superficial: 773 m²/g Diámetro de poro: 3.4 nm Volumen de poro: 0.045 cm³/g</p>	<p>Isoterma tipo IV e histéresis H₄, típica de materiales mesoporosos con hendiduras planas entre dos planos cristalinos Área superficial: 14.34 m²/g Diámetro de poro: 15.14 nm Volumen de poro: 0.05 cm³/g DRX: mayores picos de intensidad corresponden a clinoptilolita y modernita, SiO₂ identificado como impureza</p>
Equilibrio	<p>Dos comportamientos: a C₀ de 50 y 100 mg/L ligero incremento en la q_{RhB} al aumentar la temperatura, domina la difusión A C₀ de 150 a 300 mg/L disminuye la q_{RhB} al aumentar la temperatura, existen interacciones energéticas entre las moléculas de RhB y el CA q_{RhBmax} es de 43.6 mg/g La isoterma de Freundlich fue el mejor ajuste esto revela la heterogeneidad de la superficie del CA. -ΔG° espontaneidad y adsorción física, ΔS° afinidad del adsorbente por el colorante, a C₀ de 50 y 100 mg/L - ΔH° exotérmico y a C₀ de 150 a 300 mg/L ΔH° endotérmico.</p>	<p>La q_{RhB} disminuye ligeramente al incrementar la temperatura, existen interacciones energéticas entre las moléculas de RhB y el ZN q_{RhBmax} es de 7.27 mg/g La isoterma Langmuir-Freundlich fue el mejor ajuste, lo que supone que la adsorción sea monocapa y multicapa, y la interacción de las moléculas de RhB en la superficie de la ZN. -ΔG° espontaneidad y adsorción física, ΔH° endotérmico y es contradictorio, ya que la adsorción de la RhB sobre la ZN es exotérmico y ΔS° aleatoriedad en la interfase sólido-soluto.</p>
Cinética	<p>Aumento de q_{RhB} al aumentar la C₀ de RhB, se superan las resistencias a la transferencia de masa entre la fase acuosa y el CA. La q_{RhB} tuvo un pequeño aumento al incrementar la temperatura, la difusión intrapartícula del adsorbato en los poros se intensificará a medida que aumente la temperatura.</p>	<p>Aumento de q_{RhB} al aumentar la C₀ de RhB, mayor probabilidad de colisión entre las moléculas de RhB y los sitios activos de la ZN.</p>
Efecto de la difusión	<p>Aumento de la q_{RhB} al incrementar la C₀ en dos d_p a 1 y 2.5 mm, mayor adsorción al d_p 1 mm, porque se tiene mayor área de transferencia. Al disminuir el tamaño de partícula, la adsorción aumenta porque disminuyen las fuerzas difusivas y el área de superficie es mayor.</p>	<p>La q_{RhB} aumentó con el incremento de la C₀, se reduce la resistencia al transporte de masa entre la fase líquida y la fase sólida. Disminución de la q_{RhB} al incrementar la temperatura confirmó la naturaleza exotérmica y puede deberse a que el enlace físico entre la</p>

	<p>El modelo cinético de Langmuir ajustó adecuadamente a los datos experimentales transitorios a diferentes condiciones.</p> <p>$E_a = 19.082 \text{ kJ/mol}$ $E_d = 71.019 \text{ kJ/mol}$</p>	<p>RhB y los sitios activos de la ZN se debilitan conforme aumenta la temperatura.</p> <p>Al disminuir el tamaño de partícula, la adsorción aumenta porque disminuyen las fuerzas difusivas y el área de superficie es mayor.</p> <p>El modelo cinético de Langmuir ajustó adecuadamente a los datos experimentales transitorios a diferentes condiciones.</p> <p>$E_a = 4.863 \text{ kJ/mol}$ $E_d = 36.918 \text{ kJ/mol}$</p>
Velocidades de adsorción inicial	<p>Al variar el d_p de 0.04, 1 y 2.5 mm y a C_0 de 30 a 250 mg/L la r_{RhB} aumenta y son mayores al tamaño de partícula de 0.04 mm, mayor disponibilidad con la superficie del CA y a C_0 de 300 y 350 mg/L la r_{RhB} disminuye podría deberse a que fenómenos difusivos inter o intra partícula y afectan el gradiente de concentración.</p> <p>La r_{RhB} disminuyen al aumentar la temperatura, puede deberse a que los enlaces físicos de la RhB y los sitios activos del CA se debilitan a mayor temperatura.</p>	<p>A un d_p de 0.04 mm y a C_0 de 20 a 200 mg/L la r_{RhB} aumenta, mayor disponibilidad con la superficie del CA y a C_0 de 300 mg/L la r_{RhB} disminuye podría deberse a que fenómenos difusivos afectan el gradiente de concentración.</p> <p>La r_{RhB} disminuyen al aumentar la temperatura, puede deberse a que los enlaces físicos de la RhB y los sitios activos del ZN se debilitan a mayor temperatura.</p> <p>Al variar el d_p de 0.04, 1 y 2.5 mm la r_{RhB} disminuyen al aumentar el tamaño de partícula, como consecuencia de fenómenos difusivos.</p>

Finalmente, se hizo un análisis comparativo entre ambos adsorbentes para resaltar las ventajas y desventajas que tiene cada uno. En la Tabla 5.13 se presentan las características de ambos adsorbentes.

Tabla 5.13. Ventajas y desventajas de los adsorbentes: carbón activado y zeolita natural.

Adsorbentes	Ventajas	Desventajas
Carbón activado	<ul style="list-style-type: none"> *Área superficial: 773 m²/g *Capacidad de adsorción: 43.6 mg/g *Exotérmico a concentraciones altas *Mayor adsorción a concentraciones altas *Mayor adsorción a menores d_p *Menor tiempo de contacto entre adsorbente y adsorbato 	<ul style="list-style-type: none"> *Diámetro de poro: 3.4 nm *Endotérmico a concentraciones bajas *Costo por kilo: \$ 183
Zeolita natural	*Diámetro de poro: 15.14 nm	Área superficial: 14.34 m ² /g

*Mayor adsorción a menor temperatura, exotérmico	*Capacidad de adsorción: 7.27 mg/g
*Mayor adsorción a concentraciones altas	*Mayor tiempo de contacto entre adsorbente y adsorbato
*Mayor adsorción a menores d_p	
*Costo por kilo: \$ 13	

6. Conclusiones

De los resultados obtenidos en la presente investigación sobre la adsorción del colorante RhB sobre un CA y una ZN, se establecen las siguientes conclusiones:

- Las propiedades estructurales del CA son mayores que las de la ZN, teniendo mayor área de contacto.
- Se determinaron las capacidades de adsorción del colorante Rodamina B sobre el CA y la ZN observando que es mayor la capacidad de remoción del carbón activado. Los resultados experimentales se ajustaron a la isoterma de Freundlich en el caso del CA y la isoterma de Langmuir-Freundlich para la ZN, obteniendo los parámetros característicos de los modelos.
- Se realizó un estudio experimental para conocer la influencia de las variables de operación, las características físicas del sistema y los parámetros cinéticos que intervienen en el proceso.
- Los efectos de la resistencia al transporte de masa interpartícula y los efectos de la resistencia al transporte de masa intrapartícula sobre la rapidez de adsorción en ambos adsorbentes, son minimizados cuando la velocidad de agitación es igual o mayor a 200 rpm y el diámetro de partícula es igual o menor a 0.04 mm, respectivamente.
- El ajuste de los datos cinéticos fue adecuado cuando se utilizó el modelo cinético de Langmuir. Se estimaron los parámetros cinéticos para la adsorción del colorante RhB sobre un CA y una ZN.
- Los mecanismos de adsorción en ambos adsorbentes son favorables al adsorber el colorante RhB, pero cabe recalcar, que se tiene una mejor adsorción con el CA, porque el área de transferencia es mayor, la capacidad de adsorción es más grande, el tiempo de contacto es menor y las resistencias difusivas disminuyen. Por lo que se puede sugerir que es mejor adsorbente el CA, en conclusión, se tendrían mejores resultados con un adsorbente sintético en comparación con uno natural.

De acuerdo con las conclusiones derivadas de los resultados obtenidos de este trabajo, es posible plantear algunas perspectivas de trabajo a futuro que pueden enriquecer el trabajo desarrollado. La primera recomendación va encaminada a evaluar modelos de lechos empacados para poder analizar el comportamiento a nivel industrial de ambos adsorbentes. Y, la última recomendación está fundamentada en el hecho de que la variación de las propiedades estructurales podía tener un efecto significativo tanto en la cinética de adsorción como en la difusión intrapartícula, por lo tanto, resulta interesante evaluar mediante modelado, los coeficientes de difusión en los poros y en la superficie de ambos adsorbentes.

Referencias

- Abu-Lail, Laila, John A. Bergendahl, and Robert W. Thompson. 2010. "Adsorption of Methyl Tertiary Butyl Ether on Granular Zeolites: Batch and Column Studies." *Journal of Hazardous Materials* 178(1–3): 363–69.
- Ahmadpour, A., and D. D. Do. 1996. "The Preparation of Active Carbons from Coal by Chemical and Physical Activation." *Carbon* 34(4): 471–79.
- Aksu, Z. 2002. "Determination of the Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of the Batch Biosorption of Nickel(II) Ions onto *Chlorella Vulgaris*." *Process Biochemistry* 38(1): 89–99.
- Ali, Hazrat. 2010. "Biodegradation of Synthetic Dyes - A Review." *Water, Air, and Soil Pollution* 213(1–4): 251–73.
- Allen, Stephen J., Quan Gan, Ronan Matthews, and Pauline A. Johnson. 2005. "Kinetic Modeling of the Adsorption of Basic Dyes by Kudzu." *Journal of Colloid and Interface Science* 286(1): 101–9.
- Armağan, Bülent. 2003. "Factors Affecting the Performances of Sepiolite and Zeolite for the Treatment of Textile Wastewater." *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 38(5): 883–96.
- Bansode, R. R. et al. 2003. "Adsorption of Metal Ions by Pecan Shell-Based Granular Activated Carbons." *Bioresource Technology* 89(2): 115–19.
- Bensalah, N., M. A. Quiroz Alfaro, and C. A. Martínez-Huitle. 2009. "Electrochemical Treatment of Synthetic Wastewaters Containing Alphazurine A Dye." *Chemical Engineering Journal* 149(1–3): 348–52.
- Bhattacharyya, Krishna G., and Arunima Sarma. 2003. "Adsorption Characteristics of the Dye, Brilliant Green, on Neem Leaf Powder." *Dyes and Pigments* 57(3): 211–22.
- Bogdanov, Bogdan et al. 2009. "International Science Conference 4." *International Science conference 4th - 5th June 2009, Stara Zagora, BULGARIA "Economics and Society development on the Base of Knowledge"* VII(June): 1–5.
- Bui, Stephen, Xenophon Veryklos, and Raja Mutharasan. 1985. "In Situ Removal of Ethanol from Fermentation Broths. 1. Selective Adsorption Characteristics." *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development* 24(4): 1209–13.
- Castillo-Araiza, Carlos O. et al. 2015. "Effect of Diffusion on the Conceptual Design of a

- Fixed-Bed Adsorber.” *Fuel* 149: 100–108.
- Che-Galicia, G., C. Martínez-Vera, R. S. Ruiz-Martínez, and C. O. Castillo-Araiza. 2014. “Modelling of a Fixed Bed Adsorber Based on an Isotherm Model or an Apparent Kinetic Model.” *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 13(2): 539–53.
- Clarke, E. A., and R. Anliker. 1980. “Organic Dyes and Pigments.” *Handbook of Environmental Chemistry* 3: 181–215.
- Crini, Grégorio. 2006. “Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: A Review.” *Bioresource Technology* 97(9): 1061–85.
- Dawood, Sara, Tushar Kanti Sen, and Chi Phan. 2014. “Synthesis and Characterisation of Novel-Activated Carbon from Waste Biomass Pine Cone and Its Application in the Removal of Congo Red Dye from Aqueous Solution by Adsorption.” *Water, Air, and Soil Pollution* 225(1).
- Dhar, H. P., B. E. Conway, and K. M. Joshi. 1973. “On the Form of Adsorption Isotherms for Substitutional Adsorption of Molecules of Different Sizes.” *Electrochimica Acta* 18(11): 789–98.
- Ding, Lili et al. 2014. “Adsorption of Rhodamine-B from Aqueous Solution Using Treated Rice Husk-Based Activated Carbon.” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 446: 1–7.
- Field, Malcolm S., Ronald G. Wilhelm, James F. Quinlan, and Thomas J. Aley. 1995. “An Assessment of the Potential Adverse Properties of Fluorescent Tracer Dyes Used for Groundwater Tracing.” *Environmental Monitoring and Assessment* 38(1): 75–96.
- Foo, K. Y., and B. H. Hameed. 2010. “Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems.” *Chemical Engineering Journal* 156(1): 2–10.
- Forgacs, Esther, Tibor Cserhádi, and Gyula Oros. 2004. “Removal of Synthetic Dyes from Wastewaters: A Review.” *Environment International* 30(7): 953–71.
- Fu, Yuzhu, and T. Viraraghavan. 2002. “Removal of Congo Red from an Aqueous Solution by Fungus *Aspergillus Niger*.” *Advances in Environmental Research* 7(1): 239–47.
- Gad, Hamdi M.H., and Ashraf A. El-Sayed. 2009. “Activated Carbon from Agricultural By-Products for the Removal of Rhodamine-B from Aqueous Solution.” *Journal of Hazardous Materials* 168(2–3): 1070–81.
- Gamaliel, Cge Galicia. 2011. “Remoción de Un Colorante de Los Efluentes de La Industria

- Textil Mediante Adsorción En Una Zeolita Natural.” : 79.
- Garg, V. K., Moirangthem Amita, Rakesh Kumar, and Renuka Gupta. 2004. “Basic Dye (Methylene Blue) Removal from Simulated Wastewater by Adsorption Using Indian Rosewood Sawdust: A Timber Industry Waste.” *Dyes and Pigments* 63(3): 243–50.
- Ghoreishi, S. M., and R. Haghghi. 2003. “Chemical Catalytic Reaction and Biological Oxidation for Treatment of Non-Biodegradable Textile Effluent.” *Chemical Engineering Journal* 95(1–3): 163–69.
- Grchev, T., M. Cvetkovska, T. Stafilov, and J. W. Schultze. 1991. “Adsorption of Polyacrylamide on Gold and Iron from Acidic Aqueous Solutions.” *Electrochimica Acta* 36(8): 1315–23.
- Gupta, V. K., and Suhas. 2009. “Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal - A Review.” *Journal of Environmental Management* 90(8): 2313–42.
- Han, Runping et al. 2007. “Comparison of Linear and Nonlinear Analysis in Estimating the Thomas Model Parameters for Methylene Blue Adsorption onto Natural Zeolite in Fixed-Bed Column.” *Journal of Hazardous Materials* 145(1–2): 331–35.
- . 2009. “Study of Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters about Methylene Blue Adsorption onto Natural Zeolite.” *Chemical Engineering Journal* 145(3): 496–504.
- Hayeeye, Fareeda, Memoon Sattar, Watchanida Chinpa, and Orawan Sirichote. 2017. “Kinetics and Thermodynamics of Rhodamine B Adsorption by Gelatin/Activated Carbon Composite Beads.” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 513: 259–66.
- He, M. Lee, and Bradley M. Tebo. 1998. “Surface Charge Properties of and Cu(II) Adsorption by Spores of the Marine Bacillus Sp. Strain SG-1.” *Applied and Environmental Microbiology* 64(3): 1123–29.
- Hernández, M. A., L. Corona, and F. Rojas. 2000. “Adsorption Characteristics of Natural Erionite, Clinoptilolite and Mordenite Zeolites from Mexico.” *Adsorption* 6(1): 33–45.
- Huang, Jian Han et al. 2008. “Adsorption of Rhodamine B and Methyl Orange on a Hypercrosslinked Polymeric Adsorbent in Aqueous Solution.” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 330(1): 55–61.
- Jain, Rajeev, Megha Mathur, Shalini Sikarwar, and Alok Mittal. 2007. “Removal of the

- Hazardous Dye Rhodamine B through Photocatalytic and Adsorption Treatments.” *Journal of Environmental Management* 85(4): 956–64.
- Kadirvelu, K. et al. 2003. “Utilization of Various Agricultural Wastes for Activated Carbon Preparation and Application for the Removal of Dyes and Metal Ions from Aqueous Solutions.” *Bioresource Technology* 87(1): 129–32.
- Kadirvelu, K., C. Karthika, N. Vennilamani, and S. Pattabhi. 2005. “Activated Carbon from Industrial Solid Waste as an Adsorbent for the Removal of Rhodamine-B from Aqueous Solution: Kinetic and Equilibrium Studies.” *Chemosphere* 60(8): 1009–17.
- Kallo, D. 2001. “Applications of Natural Zeolites in Water and Wastewater Treatment.” *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 45(1): 519–50.
- Kant, Rita. 2013. “Adsorption of Dye Olive BGL Using Two Different Samples of Activated Carbon by Static Batch Method.” *Asian Journal of Chemistry* 25(4): 1905–8.
- Karadag, Dogan et al. 2007. “Basic and Reactive Dye Removal Using Natural and Modified Zeolites.” *Journal of Chemical and Engineering Data* 52(6): 2436–41.
- Kuo, W. G. 1992. “Decolorizing Dye Wastewater with Fenton’s Reagent.” *Water Research* 26(7): 881–86.
- Lata, Hem, Suman Mor, V. K. Garg, and R. K. Gupta. 2008. “Removal of a Dye from Simulated Wastewater by Adsorption Using Treated Parthenium Biomass.” *Journal of Hazardous Materials* 153(1–2): 213–20.
- Li, Lin, Suqin Liu, and Junxin Liu. 2011. “Surface Modification of Coconut Shell Based Activated Carbon for the Improvement of Hydrophobic VOC Removal.” *Journal of Hazardous Materials* 192(2): 683–90.
- Lillo-Ródenas, M. A., D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano. 2003. “Understanding Chemical Reactions between Carbons and NaOH and KOH: An Insight into the Chemical Activation Mechanism.” *Carbon* 41(2): 267–75.
- Mane, Venkat S., Indra Deo Mall, and Vimal Chandra Srivastava. 2007. “Kinetic and Equilibrium Isotherm Studies for the Adsorptive Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solution by Rice Husk Ash.” *Journal of Environmental Management* 84(4): 390–400.
- Materazzi, S., and R. Risoluti. 2014. “Evolved Gas Analysis by Mass Spectrometry.” *Applied Spectroscopy Reviews* 49(8): 635–65.

- Meshko, V., L. Markovska, M. Mincheva, and A. E. Rodrigues. 2001. "Adsorption of Basic Dyes on Granular Activated Carbon and Natural Zeolite." *Water Research* 35(14): 3357–66.
- Mohan, S. V., Y. V. Bhaskar, and J. Karthikeyan. 2004. "Biological Decolourisation of Simulated Azo Dye in Aqueous Phase by Algae *Spirogyra* Species." *International Journal of Environment and Pollution* 21(3): 211–22.
- Önal, Y., C. Akmil-Başar, and Ç Sarici-Özdemir. 2007. "Investigation Kinetics Mechanisms of Adsorption Malachite Green onto Activated Carbon." *Journal of Hazardous Materials* 146(1–2): 194–203.
- Otero-López, M., M. González-Brambila, A. Dutta, and C. O. Castillo-Araiza. 2016. "Elucidating Kinetic, Adsorption and Partitioning Phenomena from a Single Well Tracer Method: Laboratory and Bench Scale Studies." *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 14(6): 1149–68.
- Pearce, C. I., J. R. Lloyd, and J. T. Guthrie. 2003. "The Removal of Colour from Textile Wastewater Using Whole Bacterial Cells: A Review." *Dyes and Pigments* 58(3): 179–96.
- Purkait, M. K., S. DasGupta, and S. De. 2005. "Adsorption of Eosin Dye on Activated Carbon and Its Surfactant Based Desorption." *Journal of Environmental Management* 76(2): 135–42.
- Rehman, Muhammad Saif Ur, Ilgook Kim, and Jong In Han. 2012. "Adsorption of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution by Sugar Extracted Spent Rice Biomass." *Carbohydrate Polymers* 90(3): 1314–22.
- Salleh, Mohamad Amran Mohd, Dalia Khalid Mahmoud, Wan Azlina Wan Abdul Karim, and Azni Idris. 2011. "Cationic and Anionic Dye Adsorption by Agricultural Solid Wastes: A Comprehensive Review." *Desalination* 280(1–3): 1–13.
- Satterfield, Charles N. 1991. "Acid and Zeolite Catalysts." *Heterogeneous Catalysis in industrial practice*: 209–66.
- Sen, Tushar Kanti, Sharmeen Afroze, and H. M. Ang. 2011. "Equilibrium, Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Adsorption onto Pine Cone Biomass of *Pinus Radiata*." *Water, Air, and Soil Pollution* 218(1–4): 499–515.

- Sevim, Altuğ Mert, Rustam Hojiyev, Ahmet Gül, and Mehmet Sabri Çelik. 2011. "An Investigation of the Kinetics and Thermodynamics of the Adsorption of a Cationic Cobalt Porphyrine onto Sepiolite." *Dyes and Pigments* 88(1): 25–38.
- da Silva Lacerda, Viviane et al. 2015. "Rhodamine B Removal with Activated Carbons Obtained from Lignocellulosic Waste." *Journal of Environmental Management* 155: 67–76.
- Srivastava, Vimal C. et al. 2006. "Adsorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 272(1–2): 89–104.
- SUZUKI, MOTOYUKI, and KUNITARO KAWAZOE. 1974. "Batch Measurement of Adsorption Rate in an Agitated Tank." *Journal of Chemical Engineering of Japan* 7(5): 346–50.
- Sze, M. F.F., and G. McKay. 2010. "An Adsorption Diffusion Model for Removal of Para-Chlorophenol by Activated Carbon Derived from Bituminous Coal." *Environmental Pollution* 158(5): 1669–74.
- Thommes, Matthias et al. 2015. "Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report)." *Pure and Applied Chemistry* 87(9–10): 1051–69.
- Tsai, W. T. et al. 2001. "Cleaner Production of Carbon Adsorbents by Utilizing Agricultural Waste Corn Cob." *Resources, Conservation and Recycling* 32(1): 43–53.
- Vimonses, Vipasiri et al. 2009. "Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analysis of Congo Red Adsorption by Clay Materials." *Chemical Engineering Journal* 148(2–3): 354–64.
- Wang, Li et al. 2010. "Adsorption of Basic Dyes on Activated Carbon Prepared from Polygonum Orientale Linn: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies." *Desalination* 254(1–3): 68–74.
- Wang, Shaobin, and Yuelian Peng. 2010. "Natural Zeolites as Effective Adsorbents in Water and Wastewater Treatment." *Chemical Engineering Journal* 156(1): 11–24.
- Wang, Shaobin, and Z. H. Zhu. 2006. "Characterisation and Environmental Application of an Australian Natural Zeolite for Basic Dye Removal from Aqueous Solution." *Journal of Hazardous Materials* 136(3): 946–52.
- Yagub, Mustafa T., Tushar Kanti Sen, Sharmeen Afroze, and H. M. Ang. 2014. "Dye and Its

- Removal from Aqueous Solution by Adsorption: A Review.” *Advances in Colloid and Interface Science* 209: 172–84.
- Yagub, Mustafa T., Tushar Kanti Sen, and H. M. Ang. 2012. “Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption by Pine Tree Leaves.” *Water, Air, and Soil Pollution* 223(8): 5267–82.
- Yahya, Mohd Adib, Z. Al-Qodah, and C. W. Zanariah Ngah. 2015. “Agricultural Bio-Waste Materials as Potential Sustainable Precursors Used for Activated Carbon Production: A Review.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 46: 218–35.
- Yousef, Rushdi I., Bassam El-Eswed, and Ala’a H. Al-Muhtaseb. 2011. “Adsorption Characteristics of Natural Zeolites as Solid Adsorbents for Phenol Removal from Aqueous Solutions: Kinetics, Mechanism, and Thermodynamics Studies.” *Chemical Engineering Journal* 171(3): 1143–49.
- Zhang, Zhengyong et al. 2010. “Adsorption Isotherms and Kinetics of Methylene Blue on a Low-Cost Adsorbent Recovered from a Spent Catalyst of Vinyl Acetate Synthesis.” *Applied Surface Science* 256(8): 2569–76.

Apéndice A: experimentos previos

A partir de investigaciones previas con el colorante Índigo Carmín y carbón activado proveniente de cáscara de coco (Sandoval Ramírez, Islas González, & Casimiro Ramírez, 2015), el mismo que se utilizó en esta investigación, se tomaron como referencia para poder determinar a qué velocidad de agitación ya no existen resistencias a la transferencia de masa interpartícula como se observa en la Figura

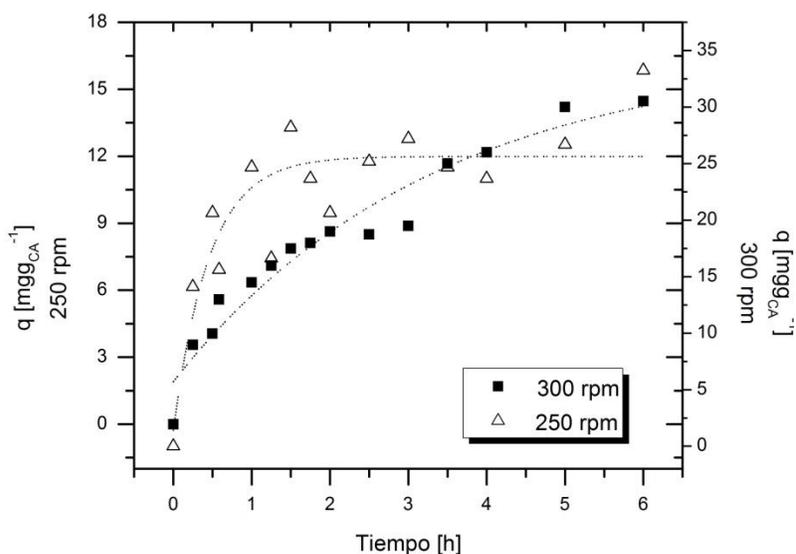


Figura 1.A Efecto de la velocidad de agitación.

Se realizó un experimento a diferentes dosis de carbón activado para obtener cuál es la cantidad adecuada para realizar los experimentos de equilibrio de adsorción a una concentración de 250 mg/L del colorante Índigo Carmín con una masa de 0.5 g de CA, como se presenta en la Figura 2.A. (Sandoval Ramírez, Islas González, & Casimiro Ramírez, 2015) (Sandoval Ramírez, Islas González, & Casimiro Ramírez, 2015)

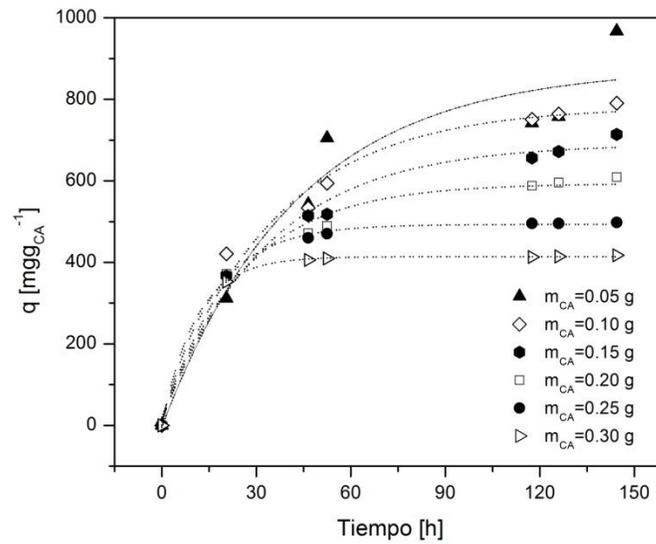


Figura 2.A. Efecto de la dosis de CA.

En la Tabla 1.A se muestran los tamices estándar para conocer el diámetro que se obtiene al tamizarlo.

Tabla 1.A. Tamices estándar

ASTM	Sieve Opening		$d_{e-1}=d_i/(2^{0.25})$ (in)
	(in)	(mm)	
4	0.187	4.76	
5	0.157	4	0.15724763
6	0.132	3.36	0.132020737
7	0.111	2.83	0.110998327
8	0.0937	2.38	0.093339502
10	0.0787	2	0.078791994
12	0.0661	1.68	0.066178548
14	0.0555	1.41	0.055583253
16	0.0469	1.19	0.046669751
18	0.0394	1	0.039438042
20	0.0331	0.84	0.033131319
25	0.028	0.71	0.027833671
30	0.0232	0.589	0.0235451
35	0.0197	0.5	0.019508797
40	0.0165	0.42	0.016565659
45	0.0138	0.351	0.013874791
50	0.0117	0.297	0.011604371
60	0.0098	0.25	0.009838488
70	0.0083	0.21	0.008240785
80	0.007	0.177	0.00697944
100	0.0059	0.149	0.005886275
120	0.0049	0.124	0.004961289
140	0.0041	0.104	0.004120392
170	0.0035	0.088	0.003447675
200	0.0029	0.074	0.002943137



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00141

Matrícula: 2163804824

Análisis de la adsorción de un colorante en un material natural o sintético.



TANIA SANDOVAL RAMIREZ
ALUMNA

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de México se presentaron a las 12:00 horas del día 4 del mes de diciembre del año 2020 POR VÍA REMOTA ELECTRÓNICA, los suscritos miembros del jurado designado por la Comisión del Posgrado:

DRA. ANGELICA ROMAN GUERRERO
DR. JULIO CESAR GARCIA MARTINEZ
DR. EDGAR RAMIREZ JIMENEZ
DR. JUAN JOSE CABELLO ROBLES

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: TANIA SANDOVAL RAMIREZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTA

DRA. ANGELICA ROMAN GUERRERO

VOCAL

DR. JULIO CESAR GARCIA MARTINEZ

VOCAL

DR. EDGAR RAMIREZ JIMENEZ

SECRETARIO

DR. JUAN JOSE CABELLO ROBLES

El presente documento cuenta con la firma –autógrafa, escaneada o digital, según corresponda- del funcionario universitario competente, que certifica que las firmas que aparecen en esta acta – Temporal, digital o dictamen- son auténticas y las mismas que usan los c.c. profesores mencionados en ella