

REMOCIÓN DE ÍNDIGO CARMÍN A PARTIR DE CARBÓN ACTIVADO
OBTENIDO DE NEUMÁTICOS USADOS.

ROXANA GISELA PEDROZO MARTINEZ

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA

ESCUELA DE INGENIERÍAS

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

MEDELLÍN

2015

REMOCIÓN DE ÍNDIGO CARMÍN A PARTIR DE CARBÓN ACTIVADO
OBTENIDO DE NEUMÁTICOS USADOS.

ROXANA GISELA PEDROZO MARTINEZ

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Asesor

MARILUZ BETANCUR VÉLEZ

Ingeniero Químico Ph.D.

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA

ESCUELA DE INGENIERÍAS

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

MEDELLÍN

2015

(12/03/2015)

Roxana Gisela Pedrozo Martinez.

“Declaro que esta tesis (o trabajo de grado) no ha sido presentada para optar a un título, ya sea en igual forma o con variaciones, en esta o cualquier otra universidad” Art 82 Régimen Discente de Formación Avanzada.

Firma

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Roxana Pedrozo", is placed over a light-colored rectangular background. The signature is written in a cursive style with large, looping letters.

DEDICATORIA.

A mi abuela y a mi padre, que a pesar de haberlos perdidos a temprana edad siempre han estado apoyándome, guiándome y cuidando desde el cielo.

A dios, por darme toda la sabiduría y fortaleza para continuar y alcanzar esta meta.

AGRADECIMIENTOS

A mi directora de trabajo de grado Mariluz Betancur Vélez por su acompañamiento incondicional, y por todos sus aportes que permitieron el desarrollo de este proyecto.

A la Universidad Pontificia Bolivariana y la planta de tratamiento de aguas residuales Cimarrona de Marinilla, por prestarnos sus instalaciones y sus equipos para el desarrollo experimental de este trabajo de grado.

A mi mamá por todos los esfuerzos que realizó para que yo terminara mi universidad y por todo el apoyo que me brindo durante la carrera.

CONTENIDO.

LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABLAS.....	9
GLOSARIO.....	10
RESUMEN.....	11
INTRODUCCIÓN.....	12
OBJETIVOS	17
General	17
Específicos.....	17
CAPITULO 1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE.....	18
1.1 COLORANTES.....	18
1.2 INDIGO CARMÍN.	21
1.3 MÉTODOS DE TRATAMIENTO GENERALES PARA REMOCIÓN DEL COLORANTE INDIGO CARMÍN.	22
1.4 ADSORCIÓN	25
1.5 FACTORES QUE AFECTAN LA ADSORCIÓN DE COLORANTES.....	27
1.5.1 Efecto de la concentración inicial de los colorantes.	28
1.5.2 Efecto del pH de la solución.....	28
1.5.3 Efecto de la temperatura.....	29
1.5.4 Efecto de la dosis de adsorbente.	29
1.6 CARBÓN ACTIVADO OBTENIDO A PARTIR DE NEUMÁTICOS USADOS.....	30
1.7 APLICACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO OBTENIDO A PARTIR DE NEUMÁTICOS USADOS PARA LA ADSORCIÓN DE COLORANTES.	31

CAPITULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS.	36
2.1 OBTENCIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO.	36
2.2 CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO.	37
2.2.1 ANÁLISIS ELEMENTAL.	37
2.2.2 ANÁLISIS INMEDIATO.	38
2.2.3 ÁREA SUPERFICIAL BET.	40
2.2.4 POROSIMETRÍA DE MERCURIO.	40
2.2.5 MÉTODO DE BOEHM.	41
2.2.6 ESPECTROSCOPIA IR	42
2.3 ADSORBATO.	43
2.4 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE COLORANTE DE ÍNDIGO CARMÍN.	43
2.5 PRUEBAS DE ADSORCIÓN.	44
2.5.1 Curva de dosis.	45
2.5.2 Efecto del pH	45
2.5.3 Cinética de adsorción	46
CAPITULO 3. ANÁLISIS Y RESULTADOS.	49
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO OBTENIDO A PARTIR DE NEUMÁTICOS USADOS.	49
3.2 EFECTO DE LA DÓISIS DEL ADSORBENTE.	51
3.3 EFECTO DEL pH.	54
3.4 CINÉTICA DE ADSORCIÓN.	57
CONCLUSIONES.	61
BIBLIOGRAFÍA.	62

LISTA DE FIGURAS.

Figura 1. Estructura molecular del colorante índigo carmín.....	21
Figura 2. Reactor de lecho fijo	37
Figura 3. Agitación de la solución del colorante índigo carmín.....	44
Figura 4. Espectro IR para el carbón activado obtenido a partir de neumáticos usados... 51	
Figura 5. Curva de dosis.....	53
Figura 6. Efecto del carbón activado obtenido a partir de neumáticos usados sobre la remoción de índigo carmín.....	54
Figura 7. Efecto del pH de la solución sobre la remoción de índigo carmín.	56
Figura 8. Solución con colorante índigo carmín.	56
Figura 9. Muestras de solución con colorante de índigo carmín después del proceso de adsorción.....	57
Figura 10. Curva del tiempo de contacto.....	58
Figura 11. Modelo cinético de pseudo segundo orden.	60

LISTA DE TABLAS.

Tabla 1. Clasificación de los colorantes sintéticos de acuerdo al índice de color (I.C)	19
Tabla 2. Tintes utilizados en las operaciones de teñido textil	19
Tabla 3. Ventajas y desventajas de los métodos de eliminación de colorantes.....	22
Tabla 4. Análisis elemental e inmediato del carbón activado..	49
Tabla 5. Parámetros texturales del carbón activado en una etapa.	50
Tabla 6. Método de Boehm.....	51
Tabla 7. Efecto de la dosis de adsorbente.	52
Tabla 8. Turbiedad en el estudio del efecto de la dosis de adsorbente.	53
Tabla 9. Efecto del tiempo de contacto	58
Tabla 10. Capacidad de adsorción experimental y la predicha por el modelo cinético.	59
Tabla 11. Parámetros cinéticos.....	60

GLOSARIO

INDIGO CARMÍN: Colorante anicónico soluble en agua, de color azul oscuro, utilizado principalmente en la industria textil para el teñido de denim.

NEUMÁTICOS USADOS: Residuo contaminante con gran contenido de carbono, se puede utilizar como materia prima para la producción de carbón activado.

CARBÓN ACTIVADO: Material adsorbente empleado para la eliminación de contaminantes, dentro de los cuales se encuentran los colorantes.

ADSORCIÓN: Proceso en el cual iones o moléculas son atrapadas sobre la superficie de un material adsorbente.

RESUMEN

Dentro del sector industrial, las aguas residuales provenientes de la industria textil se encuentran dentro de las más contaminantes, debido a sus características, tales como alta concentración de sustancias oxidables, color persistente, baja biodegradabilidad, alto pH y temperatura. Dentro de los colorantes más empleados para el teñido de ropa en este sector se encuentra el índigo carmín, un colorante tóxico que causa deterioro ambiental al ser vertido directamente a los efluentes y es perjudicial para la salud.

En este estudio se evaluaron las características de adsorción del colorante índigo carmín en carbón activado obtenido a partir de neumáticos usados. Experimentos en discontinuo se llevaron a cabo para determinar la influencia de parámetros como dosis de adsorbente, tiempo de contacto y pH, para una solución de índigo carmín con concentración inicial de 100 mg/L. Se encontró que la remoción del colorante se ve favorecida para una dosis de adsorbente de 0.175 g en 25 ml, pH de 7.7 y un tiempo de contacto de 21 horas, logrando una remoción del 96% del colorante presente en la solución. En cuanto al pH se determinó que a valores de pH ácidos se favorece el proceso de adsorción, obteniendo una remoción del 100%. La cinética de adsorción del colorante índigo carmín sobre el adsorbente fue representada mediante el modelo cinético de pseudo segundo orden obteniéndose un coeficiente de regresión no-lineal de 0.95, indicando así, la proximidad de los datos experimentales con el modelo, donde se alcanzó el equilibrio para un tiempo de contacto de 720 minutos y dosis de adsorbente de 0.175 g/25ml, para una remoción del colorante presente en la solución de 96%.

PALABRAS CLAVE: CARBÓN ACTIVADO; NEUMÁTICOS USADOS; ADSORCIÓN; INDIGO CARMÍN, CINÉTICA.

INTRODUCCIÓN

En el mundo, la demanda de agua ha aumentado con los sectores agrícolas, industriales y domésticos, que consumen 70, 22 y 8 % del agua dulce disponible, respectivamente, dando lugar a la generación de grandes cantidades de aguas residuales (V.K y Suhas, 2009). Es así, como la actividad industrial es uno de los principales causantes de la contaminación del agua, debido a que la industria vierte a los ríos una gran cantidad de compuestos químicos que no son capaces de degradarse por sí mismos. La mayoría de los residuos orgánicos son biodegradables, otros, como los colorantes o detergentes, permanecen en el agua e impiden que ésta sea reutilizada. Se estima que para el año 2025, el consumo de agua destinada a uso industrial alcance los 1.170 km³/año, cifra que en 1995 se situaba en 752 km³ / año (Muñoz y Rodríguez , 2011).

Por ejemplo, en la ciudad de Medellín, Colombia, los vertimientos de colorantes y otros químicos es uno de los muchos problemas que afecta el principal afluente de la ciudad, el Río Medellín. Son varios los casos que se han detectado, uno de ellos fue el de la empresa Color Química que en el año 2011 vertió colorante y dejó el Río Medellín de color rojo durante un día. Sin embargo, como no había una norma que reglamentara estos vertimientos, no se inició un proceso sancionatorio. Debido a este tipo de eventos, el Área Metropolitana llevó a cabo el acuerdo 21 de 2012 en el que se previene, prohíbe y sanciona los vertimientos directos a cuerpos de agua que altere el uso estético para la armonización y embellecimiento del paisaje (Escobar, 2013). Aunque ya se había establecido dicho acuerdo, los vertimientos de colorantes, químicos y otras sustancias siguieron afectando el Río Medellín, otro caso que se presentó fue el de la empresa Locería Colombiana, donde el 23 de septiembre del año 2013 la unidad de emergencias Ambientales del Área metropolitana detectó una descarga de color blanco sobre el río proveniente del municipio de Caldas. En ese momento, la autoridad ambiental impuso una medida preventiva de suspensión de vertimientos contra la mencionada empresa para evitar que se siguiera coloreando el Río Medellín. Durante el proceso administrativo, el Área Metropolitana evidenció la responsabilidad de Locería Colombiana en el vertimiento de aguas de color que se hizo a través del alcantarillado de EPM, mediante pruebas técnicas que se hicieron en la empresa y la sancionó con 119'640.204 COP (Diario ADN,

2014). Por su parte, la planta de teñido de índigo, Fabricato, en Bello, el 3 de julio del año 2013 también fue hallada culpable por arrojar colorantes que tiñeron de una tonalidad azul al Río Medellín, producto de residuos de tipo industrial y pigmentos que son expulsados por cañerías. El Área metropolitana del Valle de Aburra tomó la decisión de multar a la empresa Fabricato por el indebido vertimiento de colorantes al río Medellín. La sanción superó los 126 millones de pesos (Elespectador.com, 2013).

Dentro del sector industrial, las aguas residuales provenientes de la industria textil se encuentran dentro de las más contaminadas, debido a sus características, tales como alta concentración de sustancias oxidables, color persistente, baja biodegradabilidad, alto pH y temperatura (Secula, Cretescu, y Petrescu, 2011). Esto se debe a que las diferentes etapas de elaboración de un producto textil involucran un sin número de operaciones que generan diversos tipos de contaminantes de estructura variada. Dentro de estos, los colorantes (Palma, Macías, González, y Torres, 2013), donde la cantidad que no se fija varía del 2% cuando se utilizan colorantes básicos y hasta del 50% cuando son reactivos, debido a ineficiencias en los procesos de teñido y estampado (Bustamante, 2012). Aunque no se conoce la cantidad exacta de tinte producido en el mundo, se estima que en el mercado se encuentran disponibles más de 100.000 colorantes, con más de 7×10^5 toneladas de tintes producidos cada año (Lee, Choi, Thiruvengkatachari, Shim, y Moon, 2006). Donde el 2% de los tintes son descargados en los efluentes por operaciones de fabricación, y el 10% por industrias textiles y asociadas (Gutiérrez, Solache, y Colín, 2009)

Con base a lo anterior, uno de los colorantes más empleados en la industria es el índigo carmín. En el sector de alimentos se utiliza en productos que incluyen postres lácteos, caramelos y galletas, en la industria cosmética como ayuda diagnóstica (por ejemplo, en pruebas de función renal) y también ha sido empleado como indicador redox en química analítica y como una mancha microscópica en biología (Lakshmi, Srivastava, Mall, y Lataye, 2009). Su principal aplicación industrial se da en el sector textil para el teñido de ropa (Blue Jean) (Bustamante, 2012), y fibras como el poliéster y denim, donde se estima que alrededor del 30% de los colorantes aplicados permanecen sin fijar y se descargan en el efluente causando deterioro ambiental y siendo perjudicial para la salud. El índigo carmín es un colorante altamente tóxico y puede causar irritaciones en la piel y en los ojos de los seres humanos (Secula et al.(2011)), el consumo del colorante puede resultar fatal, ya que es cancerígeno y puede conducir a la reproducción, desarrollo y toxicidad aguda

(Gutiérrez et al.(2009)). A demás, el consumo del tinte en madres embarazadas puede causar en los fetos daños en su naturaleza reproductiva, desarrollo mental e intoxicación. Cuando es administrado intravenosamente en los pacientes para evaluar el sistema urinario, causa hipertensión severa, efectos cardiovasculares y respiratorios. Incluso puede causar también irritación gastrointestinal con náusea, vómito y diarrea (Quintero y Cardona, 2010).

El consumo promedio diario de este colorante en una empresa de producción de DENIM en Colombia es de alrededor de 400 kg/día con un caudal de salida de aproximadamente 400.000 litros/día. En Colombia, la industria textil supera en impacto ambiental a las aguas negras de origen doméstico (Ruiz, 2011). El tratamiento de aguas residual textil con contenido de tintes y específicamente con índigo es uno de los más difíciles porque el tinte es de origen sintético y tiene una estructura molecular aromática compleja, la cual es más estable y más difícil de biodegradación (Quintero y Cardona, 2011).

Se han desarrollado diferentes tipos de métodos para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes, dentro de ellos se encuentran los físicos, como el método de adsorción (carbón activado, sílica y materiales celulósicos obtenidos de residuos industriales), filtración por membrana e intercambio iónico. También están los de tipo químico que abarcan los procesos electroquímicos, la oxidación, los fotoquímicos y la coagulación (Cortazar, González, Coronel, Escalante, y Castro, 2012). Estos dos tipos de procesos para la remoción de colorantes en aguas residuales eliminan eficazmente los colorantes, pero en ocasiones pueden ser muy costosos y generan cantidades de lodos que llevan a altos costos de disposición. Por último, están los métodos biológicos convencionales los cuales aún se encuentran en etapa de investigación, por lo que no se han utilizado para tratar grandes volúmenes de agua. (Lakshmi et al.(2009)). El proceso de adsorción proporciona un tratamiento alternativo y atractivo, especialmente si el adsorbente es barato y de fácil acceso. Este proceso se está convirtiendo en una tecnología prometedora debido a su simplicidad, facilidad de uso y manejo, operación libre de lodos, y la capacidad de regeneración. La eliminación casi completa de las impurezas con efectos secundarios insignificantes explica su amplia aplicación para el tratamiento de las aguas residuales contaminadas con colorantes. El carbón activado es uno de los adsorbentes más utilizados con gran éxito, aunque en algunas ocasiones es un material caro y su regeneración y reutilización implica inversiones importantes, sin

embargo es más barato que otras técnicas como la coagulación, filtración por membrana, entre otros (Lakshmi et al.(2009)). Es por ello que se ha venido estudiando la utilización de materiales de bajo costo como alternativas al carbón activado para el tratamiento de aguas residuales a gran escala. Algunos materiales han sido estudiados por su capacidad para eliminar tintes en soluciones acuosas tales como la madera, el carbón, residuos agroindustriales, cenizas, escorias y el barro rojo. (Gupta, Gupta, Rastogi, Agarwal, y Nayak, 2011). Como también los carbones activados obtenidos a partir de residuos como es el caso de los neumáticos usados, donde una de las ventajas es el aprovechamiento del mencionado residuo y se presenta también como alterativa para resolver el problema de descargas de aguas coloreadas.

Además, es importante resaltar que debido a la gran cantidad de vehículos usados en el mundo aproximadamente se desechan 330 millones de neumáticos cada año (Betancur, Martínez, y Murillo, 2009). La eliminación de estos neumáticos representa un problema ambiental importante en todo el mundo, ya que las mismas propiedades que los hacen deseables como lo es la durabilidad, también hace que su eliminación y reprocesamiento sean difíciles. Los neumáticos son casi inmunes a la degradación biológica, las grandes reservas de ellos causan un peligro de incendio que en consecuencia podría producir una combustión indeseable, además ocupan espacio en los vertederos, son muy voluminosos, también debido al alto costo de eliminación legal de este tipo de desechos, los vertimientos legales van en aumento (Mui, Cheung, Valix, y McKay, 2010). En el caso de Medellín, Colombia 1.304.642 de llantas se generan al año, cuya disposición es un motivo de preocupación, debido a que el 20.8% son dispuestas en rellenos sanitarios, el 14% son quemadas en hornos paneleros sin ningún control y a nivel local son arrojadas a botaderos no autorizados (Aburrá, 2007).

Es así, como en el presente trabajo se evaluó la capacidad de adsorción de un carbón activado obtenido a partir de la degradación termoquímica de neumáticos usados con CO₂, para la remoción del colorante índigo carmín en soluciones acuosas. Adicional, a estudiar su aplicación en la remoción de índigo carmín debido a la necesidad que se viene presentando en descargar las aguas residuales y de presentar alternativas que resuelvan la problemática mencionada anteriormente, se suma que en la revisión bibliográfica no se encontraron estudios que utilizarán este carbón activado para la remoción de índigo

carmín, aunque si se han realizado investigaciones sobre la capacidad de adsorción de dicho material con otros colorantes como lo son: el azul ácido 25, amarillo ácido 117, azul de metileno, azul 113, rhodamine β y naranja de metileno.

Este documento está conformado por tres capítulos. En el capítulo 1 se presenta el marco teórico y el estado del arte, donde se realiza una descripción acerca de los colorantes, sus principales características, clasificación y diferentes aplicaciones, luego se habla sobre el colorante índigo carmín y se mencionan los principales métodos que se han utilizado para su remoción de los efluentes, posteriormente se hace énfasis en la técnica de adsorción y se muestran sus principales ventajas frente a los demás, dando a conocer el carbón activado como el adsorbente más utilizado para la remoción de colorantes y se exponen los diferentes percusores que se han empleado su obtención, dentro de los cuales se encuentran los neumáticos usados. En el capítulo 2 se presenta materiales y métodos utilizados para el desarrollo experimental y finalmente, el capítulo 3 presenta los resultados obtenidos y el análisis que se deriva de ellos. También, se encuentran las conclusiones, recomendaciones y bibliografía.

OBJETIVOS

General

Evaluar la capacidad de adsorción del carbón activado obtenido a partir de neumáticos usados por medio de la gasificación con CO₂ para la remoción del colorante índigo carmín.

Específicos

Determinar las condiciones de operación que favorecen el proceso de remoción del colorante índigo carmín.

Evaluar el efecto que tiene la cantidad de adsorbente, la concentración inicial del colorante, pH y tiempo de contacto sobre la remoción del colorante índigo carmín.

Determinar la cinética de adsorción del colorante índigo carmín utilizando el carbón activado obtenido a partir de neumáticos usados.

CAPITULO 1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE.

1.1 COLORANTES.

Los colorantes son compuestos químicos que se pueden adherir a las superficies o tejidos para impartir color (Yagub, Kanti, Afroze y Ang, 2014), éstos son moléculas orgánicas complejas compuestas por cromóforos que son los responsables de producir el color y auxocromos que aumentan la afinidad del colorante hacia las fibras (Mohd, Khalid, Wan y Idris, 2011). Los colorantes están diseñados para resistir la decoloración tras la exposición a la luz, productos químicos incluyendo agentes oxidantes, detergentes y el ataque microbiano (Wesenberg, Kyriakides y Agathos, 2003).

Los colorantes tienen muchas aplicaciones a nivel industrial, por ejemplo, en el sector textil, de papel, en el curtido de cuero, la elaboración de alimentos, plásticos, cosméticos, caucho, impresión, etc. (Yagub et al.(2014)). Su descarga en ríos y lagos tiene un gran impacto ambiental debido a que muchos de ellos son tóxicos, mutágenos y cancerígenos, además de su efecto visual (Wesenberg et al. (2003)), también traen como consecuencia la reducción en la concentración de oxígeno disuelto, creando así condiciones anóxicas que generan la muerte de organismos aeróbicos (Chander y Arora, 2007).

Los colorantes pueden ser clasificados de acuerdo a su origen, propiedades fisicoquímicas y características relacionadas a su proceso de aplicación. Una clasificación sistemática de los colorantes de acuerdo a su estructura química es el índice de color (Tabla 1). Este esquema también es útil para la estimación de la posible biodegradabilidad de los tintes (Wesenberg et al.(2003)).

Tabla 1. Clasificación de los colorantes sintéticos de acuerdo al índice de color (I.C)

Código	Clase química	Código	Clase química	Código	Clase química
10,0	Nitroso	42,0	Triarilmetano	53,0	Azufre
10,3	Nitro	45,0	Xanteno	55,0	Lactona
11,0	Monoazoico	46,0	Acridina	56,0	Aminocetona
20,0	Diazo	47,0	Quinoleína	57,0	hidroxicetona
30,0	Triazo	48,0	Metina	58,0	Antraquinona
35,0	Poliazoico	49,0	Tiazol	73,0	indigoide
37,0	Azoico	49,4	Indamina/ Indofenol	74,0	ftalocianina
40,0	Estilbeno	50,0	Azina	75,0	Natural
40,8	Carotenoide	51,0	Oxazina	76,0	Base de oxidación
41,0	Difenilmetano	52,0	Tiazina	77,0	Inorgánico

Generalmente, los colorantes utilizados en la industria textil son de tipo básicos, ácidos, reactivos, directos, azoicos, colorantes de tina, dispersos y de azufre, siendo los derivados del grupo azoico los más utilizados en la industria hoy en día, debido a su calidad de fijación superior y alta estabilidad fotolítica (Álvarez, Moscoso y Deive, 2013). La Tabla 2 muestra los tintes utilizados en las operaciones de teñido textil (Mohd et al. (2011)) (Hunger, 2003).

Tabla 2. Tintes utilizados en las operaciones de teñido textil

Clase de Colorante	Descripción	Principales sustratos	Clase Química
Ácido	Componentes aniónicos	Nylon, lana, seda,	Azo (incluyendo

	solubles en agua.	papel, tintas y cuero.	premetalizados), antraquinona, trifenilmetano, azina, xanteno, nitro y nitroso.
Básico	Solubles en agua, aplicada en baños de tinte ligeramente ácidos; tintes muy brillantes.	Papel, nylon modificado, poliéster y tintas.	Triarilmetano, azo, azina, xanteno, acridina, oxazina y antraquinona.
Directo	Compuestos aniónicos solubles en agua; se puede aplicar directamente a celulósicos sin mordientes (o metales como el cromo y cobre).	Algodón, rayón, papel, cuero y nylon.	Azo, ftalocianina, estilbeno y oxazina.
Disperso	No son solubles en agua.	Poliéster, poliamida, acetato, acrílico, y plástico	Azo, antraquinona, estirilo y nitro
Reactivo	Compuestos aniónicos solubles en agua.	Algodón, lana, seda, nylon	Azo, antraquinona, ftalocianina, oxazina y básico
Azufre	Los compuestos orgánicos que contienen azufre o sulfuro de sodio	Algodón y rayón	Estructuras indeterminadas
Tina	Insoluble en agua, estructura química más compleja	Algodón, rayón y lana	Antraquinona e indigoides

1.2 INDIGO CARMÍN.

El índigo carmín es un polvo soluble en agua de color azul oscuro, su fórmula molecular es $C_{16}H_8O_8N_2S_2Na_2$ y el peso molecular es 466,36 g/mol (Secula et al.(2011)), también es conocido como azul ácido 74 (3,3-dioxo-2,2-bi-indolilideno-5,5-disulfonato disódico). La estructura molecular de este colorante se muestra en la Figura 1 (Palma-Goyes, Silva-Agredo y González, 2014).

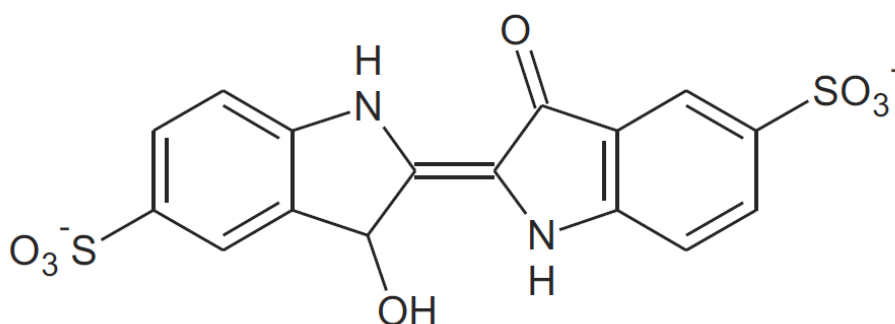


Figura 1. Estructura molecular del colorante índigo carmín

El índigo carmín es un colorante de tina que se utiliza principalmente en la industria textil para el teñido de fibras de poliéster y denim. Este colorante se utiliza también en la industria alimentaria, industrias de cosméticos, como una ayuda de diagnóstico, como un indicador redox en química analítica, y como una mancha microscópica en la biología. Sin embargo, el índigo carmín es un colorante indigoide altamente tóxico y puede causar irritaciones de la piel y de los ojos de los seres humanos (Secula et al. (2011)). También puede causar lesiones permanentes en la córnea y la conjuntiva. El consumo del colorante puede resultar fatal, ya que es cancerígeno en la naturaleza y puede conducir a la reproducción, desarrollo y toxicidad aguda. También se ha establecido que el colorante conduce a tumores en el sitio de aplicación. En general, los tintes tienen estructuras químicas complejas y son resistentes a la degradación biológica (Gutiérrez et al.(2009)).

1.3 MÉTODOS DE TRATAMIENTO GENERALES PARA REMOCIÓN DEL COLORANTE INDIGO CARMÍN.

La eliminación de color en los efluentes es muy importante para preservar el medio ambiente, ya que incluso una pequeña cantidad de colorante en el agua puede ser tóxico y altamente visible. Dado que la eliminación de tintes en las aguas residuales se ha convertido en un desafío, es necesario tener un proceso que puede eliminarlos de manera eficiente (Mohd et al.(2011)). Es por ello que se han desarrollado diferentes técnicas para la remoción de tintes en los efluentes, el color puede ser removido de aguas residuales por métodos fisicoquímicos, adsorción, coagulación, floculación, oxidación, métodos electroquímicos y biológicos (Quintero y Cardona, 2010). En la Tabla 3 se muestran las diferentes técnicas que se han desarrollado para la eliminación de colorantes con sus principales ventajas y desventajas (Mohd et al. (2011)) (Dasgupta, Sikder, Chakraborty, Curcio y Drioli, 2015).

Tabla 3. Ventajas y desventajas de los métodos de eliminación de colorantes

Método	Ventajas	Desventajas
Tratamientos Químicos		
Proceso oxidativo	Simplicidad en la aplicación	Necesita agentes (H ₂ O ₂) para activar algunos medios
Reactivo de Fenton H ₂ O ₂ + Sales Fe _(II)	El reactivo de Fenton es un medio químico adecuado	Generación de lodos
Ozonización	El ozono se puede aplicar en su estado gaseoso y no aumenta el volumen de lodos y aguas residuales	Vida media corta (20 minutos).Por lo tanto esta técnica exhibe deficiencia para la remoción de colorantes del tipo azo y dispersos que son propensos a una reacción lenta, su estabilidad se ve afectada con variaciones de temperatura,

		pH y concentraciones de la sal.
Fotoquímico	No se producen lodos y se reducen los malos olores	La formación de subproductos
Hipoclorito de sodio	Inicia y acelera la división del enlace azo	Liberación de aminas aromáticas
Destrucción electroquímica	No hay consumo de productos químicos y no se acumulan lodos	Flujos relativamente altos provocan una disminución en la remoción del colorante
Tratamientos biológicos		
Decoloración por hongos de prodedumbre blanca	Los hongos de prodedumbre blanca son capaces de degradar colorantes utilizando enzimas	La producción de enzimas se ha demostrado ser poco fiable
Otras culturas microbianas (Bacterias mixtas)	Decolorizan en 24-30 horas	En condiciones aeróbicas los colorantes azo no se metabolizan fácilmente.
Adsorción por biomasa microbiana viva/muerta	Ciertos colorantes tiene una afinidad particular por la unión con especies microbianas	No es efectivo para todos los colorantes
Sistemas de biorremediación anaeróbicos de colorantes textiles	Permite decolorizar colorantes azo y otros tintes solubles en agua	La descomposición anaeróbica produce metano e hidrosulfuro
Tratamientos Físicos		

Adsorción con carbón activado	Remoción de una amplia variedad de colorantes	Muy costoso, eliminación ecológica de adsorbentes gastados, dificultad en la regeneración de los adsorbentes
Filtración por membrana	Elimina todo tipo de colorantes, simplicidad inherente en la tecnología, operación bajo condiciones moderadas de temperatura sin cambio de fase	Producción de lodo, ensuciamiento de la membrana
Intercambio iónico	Regeneración sin pérdida de adsorbente	No es efectivo para todos los colorantes
Irradiación	Oxidación eficaz a escala de laboratorio	Requiere de una gran cantidad de oxígeno disuelto
Coagulación electrocinética	Viable económicamente	Alta producción de lodos

En cuanto a la eliminación del colorante índigo carmín, se han realizado varias investigaciones con el fin de encontrar un método eficiente para su remoción. A continuación se mencionan algunas de estas técnicas. Guaraldo en el 2011 estudio la posibilidad de eliminar el índigo carmín de soluciones acuosas utilizando una técnica fotoelectrocatalítica, para ello se prepararon electrodos de Ti/TiO₂ nanoparticulados por el método sol-gel empleando tetraisopropóxido (Ti(OPri)₄), logrando así una remoción del 100% del color después de 15 minutos de tratamiento fotoelectrocatalítico, el electrodo funcionaba a una densidad de corriente de 0.4 mA/cm², estos hallazgos indican que el uso de electrodos nanoparticulados, bajo irradiación UV y con densidad de corriente controlada, es una alternativa para la eliminación de colorantes en el tratamiento de aguas residuales (Guaraldo, Pulcinelli y Zanoni, 2011).

Otra técnica aplicada para la remoción de índigo carmín es la electro-coagulación, que consiste en la generación in situ de coagulantes por oxidación electrolítica del ánodo al aplicar una corriente continua, este proceso elimina el contaminante principalmente mediante la coagulación, adsorción, precipitación y floculación. Secula y colaboradores en

el 2011 usaron un reactor discontinuo operado bajo régimen galvanostático proporcionado con electrodos de acero, obteniendo así una eliminación del 99% del tinte de una solución acuosa que contenía 40 mg/L de índigo de carmín, una densidad de corriente de 10.91 A/m² y un tiempo de residencia de 180 minutos, los cuales se determinaron como los parámetros óptimos de operación (Secula et al.(2011)). También, se ha estudiado la eliminación de índigo carmín mediante biosorción empleando biomasa muerta del hongo *Aspergillus niger* con tratamiento con HCl, los resultados indicaron que la biomasa fúngica fue capaz de eliminar el 95% del colorante presente en las soluciones acuosas con concentraciones de índigo carmín de 50 mg/L, similar a lo obtenido mediante la eliminación con carbón activado comercial, el cual mostró una capacidad de adsorción de 60 mg/g (Oliveira, Lopes, Rodrigues, Bemvindo y Brito, 2008).

1.4 ADSORCIÓN

La adsorción es uno de los procesos más eficaces de tratamiento de aguas residuales que las industrias emplean para reducir los contaminantes peligrosos inorgánicos/ orgánicos presentes en el efluente (Yagub et al. (2014)). Su simplicidad, fácil operación, falta de sensibilidad a contaminantes tóxicos, la no generación de subproductos (Yangang et al.(2014)), la obtención de un producto de alta calidad, la economía del proceso, la eliminación casi completa de las impurezas con efectos secundarios insignificantes (Lakshmi et al.(2009)) y la posibilidad de operar a concentraciones muy bajas son algunas de sus ventajas (Gómez, Galán, Rodríguez y Walker, 2014). La eficiencia de este proceso está relacionada directamente con la selección de un adsorbente adecuado, algunas de las propiedades que estos deben de tener son: volumen de poros accesibles para las moléculas de adsorbato, fácil regeneración, alta superficie específica (Gómez et al.(2014)), estabilidad térmica y baja reactividad ácido/base. Estas propiedades dependen del método de preparación, así como el material de partida. Generalmente los carbones activados son obtenidos mediante activación física o química. En la activación física, el precursor se carboniza a alta temperatura y se activa haciendo pasar CO₂ o vapor bajo presión para aumentar el área superficial y la porosidad. En la activación química, tanto carbonización y activación toma lugar simultáneamente, en donde el precursor se

impregna con agentes activantes y se calienta a la temperatura deseada. La activación química conduce a ambas modificaciones físicas y químicas (Njoku, Foo, Asif y Hameed, 2014).

Muchas industrias textiles utilizan carbón activado comercial para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes (Yagub et al.(2014)). Sin embargo, este material es muy costoso y su regeneración requiere de mucho tiempo. El proceso de adsorción puede llevarse a cabo mediante el uso de diferentes adsorbentes de bajo costo y renovables (Wasti y Awan, 2014). Muchos investigadores han informado de la posibilidad de utilizar materiales naturales, residuos sólidos industriales, subproductos agrícolas y biosorbentes como precursores (Yagub et al.(2014)). La mayoría de estos, son materiales orgánicos ricos en carbono (Hasan, Fuat y Yunus, 2015). Los criterios que suelen utilizar para seleccionar el precursor son, entre otros, los siguientes: bajo contenido en componentes inorgánicos, disponibilidad y bajo costo, que no sufra degradación durante el almacenamiento, facilidad de activación y que conduzca a buenos adsorbentes (Moreno-Piraján, 2007). Un número de materiales han sido estudiados por su capacidad para eliminar tintes en soluciones acuosas tales como la madera, el carbón, residuos agroindustriales, cenizas, escorias y el barro rojo. (Gupta et al.(2011)).

Un caso como el de las cenizas, que es un residuo incombustible que se obtiene después de la combustión del coque y un subproducto de las plantas de energía que funcionan con carbón, y otro como el residuo de soya que se obtiene después de la extracción de los nutrientes de las semillas, son estudios que han indicado que estos materiales se pueden utilizar con éxito para la remoción de color en soluciones acuosas. Mittal y colaboradores en el 2006 sometieron estos materiales a un tratamiento con peróxido de hidrógeno durante 24 horas a temperatura ambiente para oxidar la materia orgánica adherida, el material resultante fue lavado con agua destilada y posteriormente se eliminó el contenido de humedad, sometiéndole a temperaturas de 100 °C, las cenizas de fondo fueron activadas en un horno a 500 °C en presencia de aire. Las soluciones acuosas de índigo carmín se hicieron pasar por columnas empacadas con estos materiales y luego al someter las columnas a un tratamiento con Na(OH) se logró recuperar casi el 91 y el 92% del colorante con las cenizas y los desechos de soya respectivamente. Por lo que se puede concluir que pueden ser utilizados como adsorbentes para la eliminación de índigo carmín de las aguas residuales. (Mittal, Mittal, y Kurup, 2006).

Dentro de los residuos agrícolas se encuentra la cascarilla de arroz, que es utilizada como combustible en los hornos de las calderas de industrias como la de azúcar, el papel, etc., para producir vapor. Durante este proceso se generan cenizas, las cuales han mostrado ser un adsorbente eficaz para la eliminación de índigo carmín en soluciones acuosas. Lakshmi y colaboradores 2009 determinaron mediante experimentos por lotes que las condiciones óptimas para la remoción de índigo carmín eran pH: 5.4, tiempo de contacto 8 horas y concentración inicial de colorante 10 g/L, también encontraron que la adsorción del colorante con este material se encuentra influenciada favorablemente por el aumento en la temperatura de operación, para 293, 303, 313 y 323 K la capacidad de adsorción de las cenizas fueron 29.3, 33.5, 40.3 y 65.9 mg/g respectivamente, indicando así la naturaleza endotérmica del proceso. (Lakshmi et al.(2009)).

También se ha analizado la efectividad de la remoción de índigo carmín con un material carbonoso proveniente de la pirólisis de los lodos que se forman en las plantas de tratamiento de aguas residuales, y que posteriormente son tratados con ácido clorhídrico al 10%, al comparar su eficiencia con un material Fe-zeolítico para la adsorción de este colorante, utilizando un sistema de adsorción por lotes, los resultados indicaron que el material carbonoso tenía una capacidad de adsorción mayor que la del material Fe-zeolítico (92,83 mg / g contra 32,83 mg / g). También, se determinó que la capacidad de adsorción del colorante en el caso del material Fe- zeolítico estaba influenciada por el pH, pues a valores por encima de 7 la capacidad de adsorción disminuía, mientras que el material carbonoso no se veía afectado (Gutiérrez et al.(2009)).

1.5 FACTORES QUE AFECTAN LA ADSORCIÓN DE COLORANTES.

Existen muchos factores que afectan el proceso de remoción de color por adsorción, tales como la concentración inicial del colorante, el pH de la solución, la temperatura y la dosis de adsorbente. Por lo tanto el efecto que estos parámetros generan sobre el proceso se debe de tener en cuenta al momento de evaluar la eficiencia de una adsorbente para el tratamiento de aguas. A continuación se realizará una breve descripción de cada uno de ellos.

1.5.1 Efecto de la concentración inicial de los colorantes.

El efecto de la concentración inicial de colorante se puede llevar a cabo preparando una solución de adsorbente-adsorbato con la dosis de adsorbente fija y variando la concentración inicial de colorante para diferentes intervalos de tiempo, agitándose hasta el equilibrio (Mohd et al.(2011)).

La capacidad de adsorción del adsorbente para la eliminación de colorantes es altamente dependiente de la concentración inicial del tinte. El porcentaje de remoción del colorante en una solución depende de la relación inmediata entre la concentración inicial de este y los sitios disponibles en una superficie adsorbente. En general, la cantidad de colorante removido disminuye con un aumento en la concentración inicial de tinte, que puede ser debido a la saturación de los sitios de adsorción en la superficie adsorbente. Por otro lado, una concentración baja provocará un aumento en la capacidad de remoción del adsorbente, pues habrán más sitios activos de adsorción disponibles (Yagub et al.(2014)).

1.5.2 Efecto del pH de la solución.

El pH es un factor muy importante en el proceso de adsorción especialmente para la remoción de colorantes. El pH de un medio controlará la magnitud de las cargas electrostáticas que son impartidas por las moléculas de colorante ionizados. Como resultado, la velocidad de adsorción variará con el pH de un medio acuoso. Generalmente, en solución de bajo pH, el porcentaje de eliminación de colorante disminuirá para la adsorción de colorantes catiónicos, mientras que para los colorantes aniónicos el porcentaje de eliminación de tinte se incrementará. En contraste, en una solución de pH elevado el porcentaje de eliminación de tinte aumentará para la adsorción de colorante catiónico y disminuirá para la adsorción de colorante aniónico.

En soluciones con alto pH, la carga positiva en la interfaz de la solución disminuye y la superficie del adsorbente es cargada negativamente, por lo que se favorece la remoción de colorantes catiónicos, mientras que la adsorción de colorantes aniónicos disminuye. En una solución de bajo pH, la carga positiva en la interfaz de la solución aumentará y la

superficie adsorbente es cargada positivamente, lo que resulta en un aumento en la adsorción de colorante aniónico y una disminución de la adsorción de tinte catiónico.

El punto isoeléctrico o punto de carga cero (pH_{PZC}) es un factor importante que determina el rango lineal de sensibilidad al pH y a continuación, indica el tipo de centros activos en la superficie y la capacidad de adsorción. La adsorción de colorantes catiónicos se ve favorecida a $pH > pH_{PZC}$, debido a la presencia de grupos funcionales tales como OH^- , COO^- . Por otro lado, la adsorción de colorante aniónico se ve favorecida a $pH < pH_{PZC}$ donde la superficie se carga positivamente (Mohd et al.(2011)).

1.5.3 Efecto de la temperatura.

La temperatura es otro parámetro importante, pues esta cambiará la capacidad de adsorción del adsorbente. Si la capacidad de adsorción aumenta con el aumento de la temperatura, la adsorción es un proceso endotérmico. Esto es debido al incremento en la movilidad de las moléculas de colorante y un aumento en el número de sitios activos para la adsorción. Por otro lado, la disminución en la capacidad de adsorción con el aumento de temperatura indica que la adsorción es un proceso exotérmico. El aumento en la temperatura disminuye las fuerzas de adsorción entre las especies de colorante y los sitios activos sobre la superficie del adsorbente (Yagub et al. (2014)).

1.5.4 Efecto de la dosis de adsorbente.

El estudio del efecto de la dosis de adsorbente da una idea de la eficacia de un adsorbente y la capacidad de un colorante para ser adsorbido con una dosis mínima de este. Por lo general, el porcentaje de remoción del colorante incrementa con el aumento de la dosis de adsorbente, debido a que el número de sitios de adsorción en la superficie del adsorbente es mayor al incrementar su dosis (Mohd et al.(2011)).

1.6 CARBÓN ACTIVADO OBTENIDO A PARTIR DE NEUMÁTICOS USADOS

Entre los materiales ricos en carbono que se utilizan para la generación de carbón activado, se encuentran los neumáticos usados. Su reutilización, reciclado y valorización es de gran interés debido a su producción a grandes volúmenes (Alrededor de 2,6 millones de toneladas al año se producen solo en Estados Unidos) (Aranda, Murillo, García y Mastral, 2012), como desperdicio presentan resistencia a la degradación, representan un riesgo significativo de incendio. Los incendios en depósitos de neumáticos son extremadamente difíciles de controlar y se han reportado por generar altos niveles de contaminación a la atmósfera, el suelo, las aguas superficiales y las aguas subterráneas.

La pirólisis es una alternativa para la valorización de estos residuos que implica el calentamiento de los neumáticos bajo condiciones inertes, por lo general a temperaturas entre 500-700°C. El proceso genera un material carbonizado, que se compone principalmente de negro de carbón, caucho carbonizado, y una fracción volátil que se puede separar en un aceite de hidrocarburo y un gas condensable (San Miguel, Fowler y Sollars, 2002). La producción de carbones activados obtenidos a partir de neumáticos requiere de un proceso inicial de pirólisis, seguido por una oxidación controlada (activación) del residuo carbonizado (San Miguel, Fowler y Sollars, 2003).

Los neumáticos se componen de una mezcla de polímeros de estireno-butadieno, caucho natural y caucho de butadieno, además de otros aditivos como el negro de carbono, azufre y óxido de zinc. Aproximadamente el 32% en peso del neumático está constituido principalmente de negro de carbono, en el que el contenido de carbono es aproximadamente de 70-75% en peso. Este adsorbente carbonoso es bastante similar al carbón activado y la única diferencia física aparente es que el material carbonoso obtenido a partir de neumáticos tiene mucho menos área superficial interna. El material carbonoso obtenido por pirólisis de neumáticos sin tratar puede ser calentado en el aire, dióxido de carbono o atmósfera de vapor para desarrollar su área superficial y porosidad y, por tanto, mejorar su capacidad de adsorción (Gupta et al.(2011)).

1.7 APLICACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO OBTENIDO A PARTIR DE NEUMÁTICOS USADOS PARA LA ADSORCIÓN DE COLORANTES.

En el presente trabajo se utilizó el carbón activado obtenido a partir de neumáticos usados o llantas usadas para la remoción de índigo carmín en aguas residuales, de lo cual no se encontraron estudios específicos en la revisión bibliográfica, pero si se han encontrado reportes en la literatura acerca de la utilización de este material para la adsorción de otros colorantes.

Varios autores han trabajado en la adsorción de tintes ácidos y básicos empleando carbón y carbón activado proveniente de residuos de neumáticos usados. Por ejemplo Mui y colaboradores en el año 2009 sometieron estos residuos a un proceso de carbonización a una temperatura de 773 K durante 2 horas bajo un flujo de nitrógeno, luego tomaron muestras de este y se la adicionaron a 50 ml de una solución de azul ácido 25, amarillo ácido 117 y azul de metileno, las botellas se agitaron a una velocidad de 120 rpm durante 21 días a una temperatura de 303 K, para luego ser filtradas y analizadas con un espectrofotómetro UV-VIS para determinar la cantidad de colorante adsorbido mediante las isothermas de adsorción, encontrando así que el modelo que mejor ajuste presentaba era el de Langmuir, el cual muestra que en el caso de los colorantes ácidos como el azul ácido 25 y el amarillo ácido 117 adsorbieron una cantidad de 0.149 y 0.11 mmol/g respectivamente, esta diferencia se debió a la variación de los pesos moleculares, el azul ácido 25 tiene un peso molecular casi de la mitad del amarillo ácido 117 (416 frente 848 g/mol), lo que hace que el carbón presente mayor afinidad por este colorante. Para el colorante azul de metileno la cantidad adsorbida fue de 0.405 mmol/g, al comparar estos resultados con un carbón comercial encontraron que aunque el área de la superficie microporosa de este es un 530% mayor que la del carbón activado de neumático, la cantidad de amarillo ácido 117 adsorbido sobre su superficie fue solo del 38% más que para el carbón de neumático (Mui, Cheung y McKay, 2009).

Mui y colaboradores en otro estudio investigaron el efecto que tiene el carbón activado con y sin tratamiento con ácido sulfúrico para tratar aguas contaminadas con los colorantes ácidos como el azul ácido 25 y amarillo ácido 117, encontrando así que la capacidad de adsorción de dicho material para estos colorantes se encontraba dentro de un rango de 0.708 mmol/g y 0.415 mmol/g con carbón activado sin tratar, mientras que al

ser tratado con ácido sulfúrico era de 0.840 mmol/g, y 0.399 mmol/g respectivamente. Esto se debe a que al realizar un pre-tratamiento del neumático usado con ácido sulfúrico antes de someterlo a una degradación térmica con CO_2 se eliminan componentes inorgánicos tales como Ca, Na y K, los cuales catalizan la reacción entre el carbono y el CO_2 y llevan a la conversión de estos átomos a los productos gaseosos (CO), permitiendo así la difusión completa de CO_2 a la matriz interna de carbono, lo que provoca un aumento en su porosidad, en el área superficial del mismo y en su capacidad de adsorción (Mui, Cheung, Valix y McKay, 2010).

Un fenómeno similar se reportó en otras investigaciones de adsorción, donde el carbón preparado a partir de caucho de neumático usado fue sometido a un pre-tratamiento con ácido nítrico (1M) antes de la activación con CO_2 a una temperatura de 1223K. Los carbones resultantes muestran tener mayor área superficial y volumen de microporo y mesoporo en comparación a aquellos sin tratamiento. Se encontró que el tratamiento con ácido nítrico fue capaz de producir carbón con un mayor volumen de microporo (0.384 cc/g) y área superficial (1014 m^2/g), también poseen un alto volumen de mesoporos hasta de 0.855 cc/g que se ha mostrado favorable para la adsorción de moléculas de colorante de mayor tamaño. En el caso de carbón activado sin tratar el área superficial máxima alcanzada fue de 787 m^2/g con volumen de microporo de 0.309 cc/g. En términos de producción el pre-tratamiento del carbón antes del proceso de activación por lo general da mayores rendimientos (35.4% a 46.8%). En cuanto a las capacidades de adsorción en el tratamiento de aguas contaminadas con azul ácido 25 con carbones no tratados y tratados con ácido nítrico en base a la ecuación de Langmuir fueron 0.687 y 0.914 mmol/g respectivamente, para el colorante amarillo ácido 117 se determinó que la capacidad de adsorción del colorante con y sin tratamiento fue de 0.415 y 0.462 mmol/g y finalmente para el azul de metileno fue de 1.428 mmol/g para el carbón tratado con este ácido. Al comparar estos valores con carbón activado comercial se observó que el carbón activado de neumático exhibe un mayor rendimiento 1.428 mmol/g frente a 0.932 mmol/g para la adsorción de azul de metileno, mientras que en el caso de moléculas de mayor tamaño como el azul ácido 25 y amarillo ácido 117 se hace más evidente, la cantidad adsorbida fue de 81-86% y 39-50% para cada uno de ellos, tales diferencias pueden atribuirse a que el área superficial del carbón activado de neumático usado es mucho mayor que la del

carbón activado comercial ($825 \text{ m}^2/\text{g}$) lo que favorece la adsorción de moléculas de mayor tamaño (Mui, et al.(2010)).

Otro parámetro que también ha sido analizado en la adsorción de colorantes en aguas residuales de la industria textil es la temperatura, donde en el caso del colorante azul de metileno, que es un tinte con moléculas relativamente grandes y con una masa molar de 320 g/mol , se realizaron experimentos de adsorción isotérmica a 30 , 40 y 50°C . Encontrando así que la capacidad de adsorción del carbón activado a estas temperaturas era de 147 , 154 y 159 mg/g respectivamente. El aumento en la capacidad de adsorción con la temperatura se puede atribuir a la presencia de heteroátomos, tales como la especie oxígeno, azufre o de minerales sobre la superficie de carbón, estos heteroátomos aumentan la polaridad del carbón activado, y dado a que la polaridad del agua es mucho mayor que la del azul de metileno, las moléculas de agua son adsorbidas selectivamente por los grupos polares del carbón. Las moléculas de agua adsorbidas se convierten en centros de adsorción secundarios que retienen más moléculas de agua por medio de enlaces de hidrógeno. Estos agregados de agua pueden ocupar una porción de la superficie y por lo tanto evitar la adsorción del azul de metileno. Al aumentar la temperatura disminuye la afinidad del agua por el carbón, haciendo así más sitios disponibles para la adsorción de este colorante (Lin y Teng, 2002).

Por otro lado Gupta y colaboradores en el año 2011 analizaron la eficiencia que tiene este material como adsorbente del colorante azoico azul 113, donde antes de realizar el proceso de activación se trató el carbón con una solución de peróxido de hidrógeno, con el fin de oxidar la adhesión de impurezas orgánicas, y luego con HCl para eliminar las cenizas, los parámetros que consideraron en su estudio fueron pH, dosis de adsorbente, tamaño de partícula, concentración inicial de adsorbato, tiempo de contacto y temperatura. Encontrando así, que al variar la dosis de adsorbente entre 1 y 20 g/L para una concentración constante de colorante ($12 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) y $\text{pH}:5$, para el caso del carbón activado de neumático usado la cantidad de colorante adsorbido aumento entre 1 y 10 gr , pero luego disminuyó para un carbón activado comercial, esto ocurrió para intervalos entre $1-5 \text{ g}$ y $5-10 \text{ g}$, el aumento inicial de la adsorción de colorante con la dosis de adsorbente es debido a una fuerza de conducción más fuerte. En el caso de la concentración inicial de colorante el estudio reveló que al variar esta entre $1 \cdot 10^{-5}$ y $12 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ para valores de pH y temperaturas fijos, la cantidad de colorante adsorbido por unidad

de masa de adsorbente aumentaba de 0.84 mg/g a 9.72 mg/g para el carbón proveniente de neumáticos, mientras que para el carbón activado comercial era de 0.67 mg/g a 7.93 mg/g. El aumento en la capacidad de adsorción es debido a una mayor interacción entre el adsorbato y el adsorbente. A concentraciones más altas hay un aumento de la difusión y disminución de la resistencia de adsorción del colorante. El pH también es un parámetro importante y se halló que para una variación de este entre 1 y 11 para el carbón activado de neumáticos el pH óptimo era de 2 y para el carbón activado comercial de 5, esto se debe aparentemente a la accesibilidad del colorante a los sitios activos y que la difusión se da más fácilmente. Para el tamaño de la partícula se observó que a medida que disminuye el tamaño, la capacidad de adsorción de colorante variaba de 2.28 mg/g a 9.72 mg/g para el carbón activado de neumáticos y de 2.19 a 7.84 mg/g para el comercial. Con respecto al tiempo de contacto se percibió que la adsorción era bastante rápida al inicio y luego alcanzaba el equilibrio, alrededor del 50-60% de adsorción máxima se produjo durante este periodo, el tiempo requerido para establecer el equilibrio fue de 40 minutos para el carbón activado de neumático y de 60 minutos para el comercial lo que rectifica la eficiencia de estos materiales para el tratamiento de aguas residuales. Por último, se analizó el efecto de la temperatura donde se estimó que la adsorción disminuye con el aumento de este parámetro, indicando así la naturaleza exotérmica del proceso (Gupta et al.(2010)).

Por su parte Li y colaboradores 2010, en su trabajo evaluaron la capacidad de adsorción del carbón activado proveniente de neumáticos usados para la eliminación de un tinte catiónico llamado rhodamine β , el neumático luego de ser sometido a pirólisis fue tratado con una solución de tolueno para eliminar el aceite que se produce durante este proceso y luego con ácido para eliminar las cenizas, la activación de este carbón se realizó utilizando vapor de agua a una temperatura de 800 °C durante 3 horas. Al evaluar el efecto que tiene la temperatura en la adsorción de este colorante se encontró que para 25,35 y 45°C la capacidad de adsorción del carbón activado fue de 280.1, 288.4 y 307.2 mg/g respectivamente, la capacidad de adsorción es casi independiente de la temperatura, pero dependiente de la concentración inicial del colorante a concentraciones iniciales bajas (20-50 mg/L). Sin embargo cuando la concentración es mayor a 50 mg/L un aumento en la temperatura favorece la capacidad de adsorción del carbón activado, mientras que la concentración del colorante tiene poco efecto, la razón principal es que a

concentraciones más bajas, el carbón activado proveniente de llantas usadas es capaz de adsorber casi la totalidad de rhodamine β , pero cuando la concentración es mayor a 50 mg/L la superficie del carbón activado está saturada, por lo que al aumentar la temperatura el movimiento de las moléculas de este colorante se hace más frecuente. El pH de la solución también es una variable importante en esta investigación, pues para pH de 3.04, 7.03 y 10 la cantidad de colorante adsorbido fue de 289.2, 256.4 y 268.6 mg/g para cada uno de ellos, esta variación puede ser aclarada teniendo en cuenta la forma de disociación del colorante, cuando la solución es de un pH inferior a 4 las moléculas de rhodamine β existen principalmente como pequeños iones catódicos que se difunden más rápidamente y pueden tener un mayor acceso a la superficie del carbón activado, sin embargo la desprotonación de rhodamine β tiene lugar con el aumento del pH, lo que conduce a la formación de híbridos más grandes. Los zwitterones más grandes tienen una difusividad más baja y por lo tanto se observa una disminución en la capacidad de adsorción (Li, Liu, y Zhu, 2010).

Investigaciones similares han demostrado la eficiencia de este carbón activado para la remoción del naranja de metileno, donde se estudió la influencia de la dosis de adsorbente en la solución y se encontró que para 0.001, 0.005, 0.01, 0.02 y 0.05 g la eliminación del colorante aumentaba con la cantidad de adsorbente para alcanzar una remoción de casi el 100% a 0.02 g, esto se atribuye al aumento en el área superficial del carbón activado y al incremento de los sitios activos. (Saleha, Al-Saadia y Guptab, 2014).

CAPITULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS.

2.1 OBTENCIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO.

Para la producción del carbón activado se siguió la metodología propuesta en el proyecto de investigación denominado “Valorización de neumáticos usados por medio de su activación física” (Nro. de radicado: 892-05-06-24), donde emplearon neumáticos usados como materia prima y establecieron las condiciones necesarias como temperatura, flujo de gas y tiempo de residencia.

Se pesaron 17 g de neumático triturado aproximadamente y se sometieron a una degradación termoquímica en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable 316 de $\frac{3}{4}$ ", provisto con un horno eléctrico y un controlador de temperatura PID. Para lograr una atmósfera inerte se alimentó nitrógeno a 100 mL/min, durante 15 minutos. Luego para la activación del carbón, se cerró el flujo de nitrógeno y se alimentó CO₂ a 100 mL/min al sistema durante 180 minutos a una temperatura de 900°C. El montaje de este procedimiento se muestra en la Figura 2.

Posteriormente, el carbón activado obtenido se pasó por una malla N° 20 y se retuvo en una malla N°30, para obtener un tamaño de partícula de aproximadamente $0.6 \leq d_p \leq 0.4$ mm y se lavó con agua desionizada para remover el material contaminante remanente en su superficie.



Figura 2. Reactor de lecho fijo

2.2 CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO.

El carbón activado obtenido a partir de neumáticos utilizado en este estudio fue caracterizado previamente en investigaciones realizadas por el Grupo de Investigaciones Ambientales de la Universidad Pontificia Bolivariana (Cardona Álvarez, 2014) (Betancur Vélez, 2009), Para su caracterización se realizaron diferentes pruebas como lo son: el análisis elemental e inmediato, área superficial BET, porosimetría de mercurio y el método de Boehm.

2.2.1 ANÁLISIS ELEMENTAL.

En el análisis elemental se determinan los porcentajes de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre presentes en una muestra (Rincon, Gómez y Klose, 2011). Esta técnica se basa en la completa y rápida combustión de la muestra en corriente de oxígeno en presencia de un oxidante (V_2O_5) a una temperatura aproximada de $950^{\circ}C$. Los diferentes productos de la combustión pasan sucesivamente a través de un lecho oxidante de CuO ($959^{\circ}C$) que los transforma en NO_x , CO_2 , H_2O y SO_2 , y otro reductor de Cu metálico ($500^{\circ}C$) que transforma los óxidos de nitrógeno en N_2 ; son separados por una columna

cromatográfica polar y detectados y cuantificados por conductividad térmica, calibrando con sulfamidas o un patrón semejante a las muestras (Betancur Vélez, 2010). Este análisis fue realizado para el carbón activado obtenido en el Instituto de Carboquímica del CSIC (Zaragoza-España).

2.2.2 ANÁLISIS INMEDIATO.

En un análisis próximo o inmediato se determinan la cantidad de humedad, materia volátil, carbón fijo y cenizas. Este análisis fue desarrollado en el Instituto de Carboquímica del CSIC (Zaragoza-España) y se llevó a cabo a partir de las normas ASTM, estipuladas para cada proceso.

Humedad (ASTM D 2867-09)

Se pesó 1-2 g del material carbonizado en un crisol, el cual previamente se le había retirado la humedad. Luego se llevó la cápsula con la muestra y la tapa a un horno a temperatura de 145-155 °C y se dejó secar hasta lograr un peso constante. Finalmente se llevó a un desecador a temperatura ambiente y se pesó. El porcentaje de humedad en la muestra se determinó por medio de la ecuación 1.

$$\% \text{ Humedad} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \quad (1)$$

Donde:

m_1 : Peso de crisol vacío (g)

m_2 : Peso del crisol con la muestra húmeda (g)

m_3 : Peso del crisol con la muestra seca (g)

Cenizas (ASTM D 2866-11)

Se introdujo el crisol a una mufla a una temperatura de 650 °C durante 1 hora. Luego se llevó al desecador y se dejó enfriar a temperatura ambiente. La muestra carbonosa se secó hasta obtener un peso constante a una temperatura de 150 °C. Esta muestra se colocó en el crisol y se llevó a una mufla a 650 °C. Las cenizas requieren de 3 a 16 horas, dependiendo del tamaño y del tipo de muestra. Las cenizas se consideran completas cuando la muestra ha alcanzado un peso constante. Finalmente el crisol se llevó al desecador y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El porcentaje de cenizas presente en la muestra se calcula utilizando la ecuación 2.

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \quad (2)$$

Donde:

m_1 : Peso de crisol vacío (g)

m_2 : Peso del crisol con la muestra húmeda (g)

m_3 : Peso del crisol con la muestra seca (g)

Materiales Volátiles (ISO-5623-1974)

Se pesó un crisol vacío (m_1) con su tapa y luego un gramo de muestra conocida (m_2). Se colocó la tapa y se golpeó ligeramente el crisol sobre una superficie dura y limpia hasta que la muestra formó una capa de espesor uniforme en el fondo del mismo. Se introdujo en la mufla estabilizada a una temperatura de 900 °C el soporte lleno con los crisoles tapados que contenían la muestra y se dejó dentro durante 7 min. Posteriormente, se sacó el soporte con los crisoles de la mufla, se retiraron del soporte y se enfriaron

rápidamente, tapados, primero sobre una superficie metálica y luego, en un desecador durante 15 minutos, finalmente se pesó (m_3). El porcentaje de material volátil se halla a partir de la ecuación (3):

$$\% \text{ Volátiles} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} * 100 - \% \text{ Humedad} \quad (3)$$

2.2.3 ÁREA SUPERFICIAL BET.

El área superficial total se obtiene por medio de medidas de adsorción física por el llamado método BET. Durante el proceso de adsorción física, a presiones relativas bajas, los primeros sitios cubiertos son los más energéticos, los cuales corresponden a los poros de menor diámetro. Este método se aplica a los datos obtenidos en la isoterma de adsorción de N_2 y permite una primera caracterización de sólidos porosos a partir del cálculo de la capacidad de adsorción en monocapa (Brunauer, Emmett, y Teller, 1938).

2.2.4 POROSIMETRÍA DE MERCURIO.

La porosimetría de mercurio revela información sobre la porosidad y la distribución de poros de un sólido en la región de los macroporos y mesoporos. El principio de la técnica se basa en forzar, bajo una presión creciente, la entrada del mercurio en los poros más pequeños (IDRISS B, 2010). Esta técnica se realizó en un porosímetro de mercurio *Pore Master de Quantachrome* en el Instituto de Carboquímica del CSIC (Zaragoza – España).

2.2.5 MÉTODO DE BOEHM.

El contenido de grupos ácidos y básicos totales se determinan por el método de titulación de Boehm. Para lo cual se equilibran muestras de carbón activado en soluciones ácidas y básicas y posteriormente se titulan con una solución estándar (Giraldo y Moreno, 2009). Esta técnica fue realizada en el Laboratorio del Grupo de Investigaciones Ambientales de la UPB, y el procedimiento empleado se describe brevemente a continuación (Boehm, 1994) (Boehm, 2002):

Grupos básicos: Se pesó un gramo de muestra y se colocó en contacto con 50 mL de una solución de HCl 0.1 mol/L en un erlenmeyer cerrado y saturado con atmósfera de N₂. Posteriormente, se mantuvo en agitación a 25 °C durante 48 horas. Después se filtró la mezcla, y se tomó una alícuota de 25 mL del filtrado y se tituló con una solución de NaOH 0.1 mol/L. La cantidad de los grupos básicos en la muestra (mmol/g) se calcula con la siguiente relación.

$$Q_B \left(\frac{mmol}{mg} \right) = \frac{((V_b - V_{am}) * f_c * M) * V_e}{V_{al} * m} \quad (4)$$

Donde:

V_b: Volumen gastado para titular el blanco (mL)

V_{am}: Volumen para titular la muestra (mL)

f_c: Factor de corrección de la solución de NaOH

M: Concentración de NaOH

V_e: Volumen de la solución de HCl utilizado (mL)

V_{al}: Volumen de la alícuota del filtrado (mL)

m: Cantidad de muestra (g)

Grupos carboxílicos: Se pesó un gramo de la muestra y se colocó en contacto con 50 mL de solución de NaHCO_3 0.1 mol/L en un erlenmeyer saturado con atmósfera de N_2 . Posteriormente, se mantuvo en agitación a 25 °C durante 24 horas. La mezcla se filtró y a una alícuota de 25 mL se le adicionó 40 mL de una solución de HCl 0.1 mol/L. Esta solución se sometió a calentamiento para eliminar el ácido carbónico formado, posteriormente se enfrió a temperatura ambiente para titularla con una solución de NaOH 0.1 mol/L.

Grupos lactónicos: Se pesó un gramo de la muestra y se colocó en contacto con 50 mL de solución de Na_2CO_3 0.05 mol/L en un erlenmeyer y saturado con atmósfera de N_2 . Luego se mantuvo en agitación a 25 °C durante 24 horas. La mezcla se filtró y a una alícuota de 25 mL se le adicionó 40 mL de solución de HCl 0.1 mol/L. Esta solución se sometió a calentamiento para eliminar el ácido carbónico formado y posteriormente se enfrió a temperatura ambiente para titularla con una solución de NaOH 0.1 mol/L saturada con N_2 .

Grupos fenólicos: Se pesó un gramo de la muestra y se colocó en contacto con 50 mL de solución de Na_2CO_3 0.05 mol/L en un erlenmeyer y saturado con atmósfera de N_2 . Luego se mantiene en agitación a 25 °C durante 24 horas. La mezcla se filtró y a una alícuota de 25 mL se le adicionó 40 mL de solución de HCl 0.1 mol/L. Esta solución se sometió a calentamiento para eliminar el ácido carbónico formado y posteriormente se enfría a temperatura ambiente para titularla con una solución de NaOH 0.1 mol/L saturada con N_2 .

2.2.6 ESPECTROSCOPIA IR

El espectro FT-IR del blanco y del carbón activado obtenido a partir de neumáticos usados luego del proceso de adsorción del colorante se determinó en el laboratorio del Grupo de Investigaciones Ambientales de la Universidad Pontificia Bolivariana utilizando

un espectrómetro infrarrojo (*Nicolet 6700*) con una resolución de 4 y 32 cm^{-1} . Cada muestra se secó en estufa a 104°C , hasta peso constante y se dejó enfriar en un desecador. Posteriormente, se mezcló con bromuro de potasio (KBr) prensando hasta obtener discos de aproximadamente 10 mm de diámetro. Se registraron los espectros por transmitancia, en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} .

2.3 ADSORBATO

Como adsorbato se empleó colorante índigo carmín, que es un colorante ácido en polvo de color púrpura soluble en agua, su fórmula molecular es $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2\text{Na}_2$ (peso molecular 466.46 g/mol) (Mittal et al.(2006)).

2.4 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE COLORANTE DE ÍNDIGO CARMÍN

Para preparar la solución con colorante índigo carmín se siguió la metodología propuesta por Vasco y Betancur 2014 en su artículo “Estudio de la cinética de adsorción de índigo carmín en piezas abrasivas” (Vasco y Betancur, 2014), donde para preparar la solución madre de colorante con concentración de 500 mg/L, se pesaron 0.5 g de Índigo carmín en una balanza analítica (*Precisa XB 220 A*) y se llevaron a una estufa de secado (*M 53–720*) a una temperatura de 105°C hasta alcanzar un peso constante. Lo obtenido se transfirió a un beaker de un litro y se le adicionó 900 ml de agua desionizada aproximadamente, el beaker se cubrió completamente con papel aluminio para evitar la degradación del colorante, posteriormente se sometió a un proceso de agitación empleando un agitador industrial (*IKA RW20*) con una velocidad de 800 rpm durante 24 horas para su completa solubilización. Finalmente la solución fue llevada a un balón volumétrico y se aforó hasta lograr un litro de solución con colorante. La Figura 3 muestra el montaje que se realizó para la obtención de la solución madre.



Figura 3. Agitación de la solución del colorante índigo carmín

2.5 PRUEBAS DE ADSORCIÓN.

Los experimentos de adsorción en discontinuo se realizaron en un shaker rotatorio (*Heidolph-Unimax 1010*) con control de temperatura, las pruebas se hicieron a $298 \pm 1K$, y se evaluó el efecto de la cantidad de adsorbente, el pH y el tiempo de contacto del carbón activado obtenido a partir de neumáticos usados con la solución de colorante. Cada una de las corridas experimentales se ejecutó en recipientes de plástico herméticamente cerrados con 25 mL de solución de índigo carmín a una concentración de 100 mg/L, que se preparó a partir de la solución madre, además, estos recipientes fueron cubiertos con papel aluminio para evitar la reducción del color (Zollinger, 1991). Todos los ensayos se desarrollaron con una velocidad de agitación de 150 rpm, después de este proceso todas las muestras fueron filtradas (*filtro- Advante 5A-125 mm*) y el líquido sobrenadante se analizó para determinar la concentración residual de colorante en la muestras. Se llevaron a cabo triplicados de las experiencias, resultando la diferencia entre estos, menor al 3%. Los resultados se informan empleando los valores promedio.

2.5.1 Curva de dosis

Para determinar el efecto de la dosis de adsorbente que favoreció el proceso de adsorción, 25 mL de solución de índigo carmín con concentración inicial de 100 mg/L se colocaron en contacto con diferentes cantidades del carbón activado obtenido a partir de neumáticos usados (0.05, 0.075, 0.1, 0.125, 0.175, 0.2, 0,225 y 0,25 g), durante un periodo de 21 horas manteniéndose fija la temperatura $298\pm 1K$, tamaño de partícula $0.6 \leq dp \leq 0.4$ mm y pH original de 7.7, realizando un seguimiento a diferentes intervalos de tiempo, la velocidad de agitación que se empleó fue de 150 rpm. Las concentraciones del colorante índigo carmín residual en las soluciones, se determinó utilizando un espectrofotómetro UV-VIS (*DR 2010*) con una celda de vidrio (área 29 m^2), a las longitudes de onda de 436, 525 y 620 nm.

El porcentaje de remoción se calculó para cada corrida mediante la siguiente expresión (Yangang et al.(2014))

$$\%Remoción = 1 - \frac{A}{A_0} \quad (5)$$

Donde A_0 y A representan la absorbancia de la solución con colorante índigo carmín antes y después del proceso de adsorción con el carbón activado obtenido a partir de neumáticos usados.

2.5.2 Efecto del pH

Conociendo la dosis de carbón activado obtenido a partir de neumáticos usados que favorece el proceso de adsorción, se procedió a conocer el efecto que tenía el pH sobre este proceso, para ello se realizaron ensayos a temperatura $298\pm 1K$, durante un periodo de 21 horas, tomando 25 mL de la solución de colorante índigo carmín con concentración de 100 mg/L, a una dosis de 0.175 g. Los valores de pH que se tomaron como referencia en este estudio fueron: 2, 5, 6, 10 y el pH original de la solución, estos se ajustaron mediante la adición de gotas de 0.01 M de HCl o NaOH a las soluciones, el pH de las

muestras fue medido periódicamente con un pHmetro (*ORION 9107 WP*) para verificar que su valor alcanzara el equilibrio.

2.5.3 Cinética de adsorción

Para los estudios cinéticos se tomaron alícuotas de 25 mL de la solución de colorante índigo carmín con concentración de 100 mg/L y se adicionó a cada una de ellas la cantidad de carbón activado encontrada previamente como la que favorece el proceso de adsorción, estas soluciones fueron agitadas en un shaker rotatorio (*Heidolph- Unimax 1010*) variando el tiempo de contacto (15 y 30 min, 1, 3, 5, 10, 12,16 y 24, h) a una velocidad de agitación de 150 rpm a temperatura ambiente ($298\pm 1K$), donde se realizó un seguimiento del pH antes y después del proceso de adsorción. Se realizaron duplicados de este procedimiento, para verificar la veracidad de los datos obtenidos

Las concentraciones del colorante índigo carmín residual en las soluciones, se determinó utilizando un espectrofotómetro UV-VIS (*DR 2010*), con una celda de vidrio (área 29 m^3), a las longitudes de onda de 436, 525 y 620 nm.

Con el fin de investigar el mecanismo de adsorción y la velocidad de control que se presenta entre el colorante y el carbón activado, los datos obtenidos experimentalmente se ajustaron a dos modelos cinéticos diferentes. El primero es un modelo de pseudo primer orden, expresado por la ecuación de Lagergren.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_s - q) \quad (6)$$

Después de la integración y mediante la aplicación de las siguientes condiciones de frontera.

$$q = 0 \text{ en } t = 0 \text{ y } q = q_s \text{ en } t = t$$

Se obtiene.

$$\ln\left(\frac{q_s}{q_s - q}\right) = k_1 t \quad (7)$$

Esta ecuación se puede replantear de la siguiente manera.

$$\ln(q_s - q) = \ln q_s - k_1 t \quad (8)$$

Donde q_e y q son las cantidades de colorante adsorbido en el equilibrio y en el tiempo t (mg/g), respectivamente y k_1 (min^{-1}) es la constante de velocidad de adsorción de pseudo primer orden (Islam, Aimone, Ferri, y Rovero, 2015). Una línea recta de $\ln(q_e - q)$ vs t sugiere la aplicabilidad de este modelo (Gupta et al.(2010)).

La cantidad de colorante adsorbido por el carbón activado q y q_e (mg/g), se determinó de la siguiente manera (Gupta et al.(2010)).

$$q = \frac{(c_0 - c) V}{W} \quad (9)$$

Donde c_0 y c son las concentraciones iniciales y finales del colorante en la solución respectivamente (mol/L), V (L) es el volumen de la solución y W (g) es la cantidad de adsorbente.

Otro modelo que se ajustó a los datos experimentales fue el de pseudo segundo orden, el cual está basado en la adsorción de equilibrio y se expresa como:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_s - q)^2 \quad (10)$$

Separando las variables de la ecuación se llega a:

$$\frac{dq}{(q_s - q)^2} = k_2 dt \quad (11)$$

Integrando la ecuación anterior con respecto a las condiciones límites.

$$q = 0 \text{ en } t = 0 \text{ y } q = q_s \text{ en } t = t$$

Se obtiene.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_s^2} + \frac{1}{q_s} t \quad (12)$$

Donde k_2 es la constante de velocidad de pseudo segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); q y q_e son las cantidades de colorante adsorbidas por el carbón activado a un tiempo t y en el equilibrio, respectivamente (Murillo, Giraldo, y Moreno, 2011).

CAPITULO 3. ANÁLISIS Y RESULTADOS.

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO OBTENIDO A PARTIR DE NEUMÁTICOS USADOS.

Los resultados del análisis elemental e inmediato se presentan en la Tabla 4, donde se observa el alto contenido de carbono que contiene la muestra 83.87%, esto es debido a que el principal componente de los neumáticos es el negro de carbón, como se mencionó en el numeral 1.6 del capítulo 1. La distribución del tamaño de poro, área superficial BET, volumen de mesoporo y microporo del carbón activado se presentan en la Tabla 5. Se obtuvo un área superficial BET de 418 m²/g, lo que indica que el material adsorbente posee gran cantidad de sitios de adsorción disponibles para la remoción del colorante índigo carmín, esto permite que las moléculas de colorante puedan ser atrapadas y removidas con más facilidad de la solución. También al tener una estructura mesoporosa, hace que las moléculas de colorante penetren con más facilidad sobre su superficie, favoreciendo así la difusión de estas a la superficie interna del sólido, lo que incrementa la capacidad de adsorción del material.

Tabla 4. Análisis elemental e inmediato del carbón activado. (Cardona Álvarez, 2014).

Análisis Elemental (% en peso, base seca)	Carbón Activado (Una etapa)
Carbono	83.87
Hidrógeno	0.12
Nitrógeno	0.19
Azufre	2.90
Oxígeno (determinado por diferencia)	0.0
Análisis Inmediato (% en peso, base húmeda)	
Humedad	1.78
Cenizas	12.69

Volátiles	1.71
Carbono Fijo	83.82

Tabla 5. Parámetros texturales del carbón activado en una etapa. (Cardona Álvarez, 2014).

Propiedad	Carbón Activado (Una etapa)
Área BET (m²/g)	418.2
V_T (cm³/g)	0.976
V_{mesoporo} (cm³/g)	0.582
V_{microporo} (cm³/g)	0.092

Los grupos funcionales presentes en la superficie del material carbonoso fueron detectados mediante un análisis de espectroscopia IR y cuantificados por el método volumétrico de Boehm. En la Figura 4 se muestra el espectro de absorción para el carbón activado obtenido a partir de neumáticos usados, donde se presenta la absorbancia en función de la longitud de onda (cm⁻¹). Se observa una amplia vibración entre 3300-3600 cm⁻¹ y entre 3100-3200 cm⁻¹ para el material carbonoso, la cual se atribuye a la presencia de ácido carboxílico COOH. Por otra parte entre 3400 y 3200 cm⁻¹ aparece una banda ancha propia de los alcoholes y fenoles que absorben fuertemente en esta región. Estos resultados fueron corroborados mediante un análisis volumétrico de Boehm, los resultados obtenidos se enseñan en la Tabla 6, mostrando mayor presencia sobre la superficie del material carbonoso de grupos carboxílicos 0.58 mmol/g y fenólicos 0.84 mmol/g, lo que permite explicar el comportamiento hidrofóbico de este material, la presencia de estos grupos funcionales sobre la superficie del carbón activado obtenido a partir de neumáticos usados favorece la interacción con las moléculas de colorante, debido a su comportamiento polar que facilita la formación de puentes de hidrógeno con las moléculas de índigo carmín, incrementado así su capacidad de adsorción.

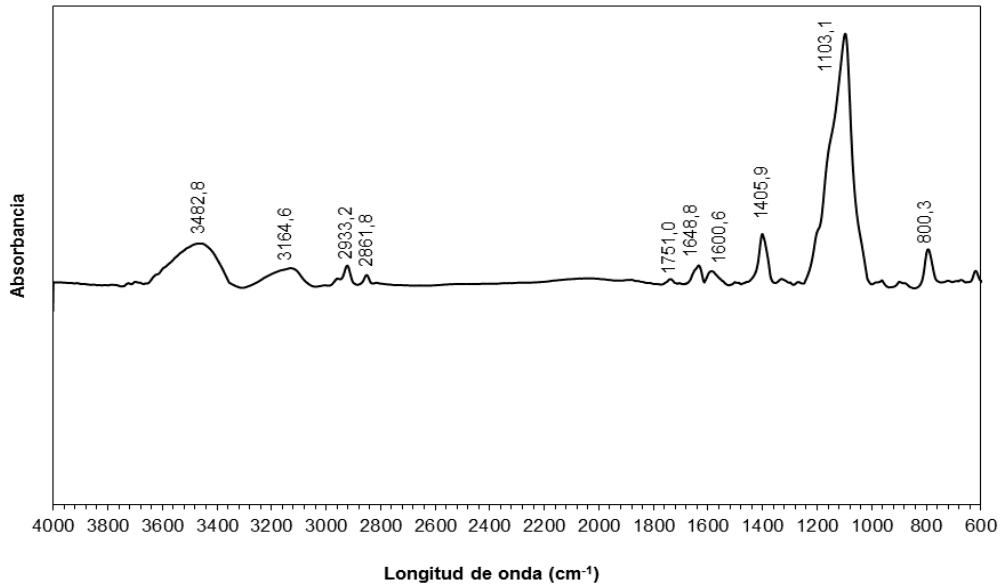


Figura 4. Espectro IR para el carbón activado obtenido a partir de neumáticos usados.

Tabla 6. Método de Boehm. (Cardona Álvarez, 2014).

Grupos Funcionales	Carbón Activado (Una etapa) mmol/g
Básicos	1.01
Carboxílicos	0.58
Lactónicos	0.34
Fenólicos	0.84

3.2 EFECTO DE LA DÓISIS DEL ADSORBENTE.

El efecto de la dosis de adsorbente en la eliminación de índigo carmín se estudió mediante la variación de la dosis de carbón activado obtenido a partir de neumáticos entre 0.05 y 0.25 g/25 ml. El experimento se realizó a una concentración de colorante fija de 100 mg/L, 150 rpm, un tiempo de contacto de 21 horas y a una temperatura de $298 \pm K$. De la Tabla 7 se evidencia que la dosis de adsorbente influye significativamente en la

adsorción del colorante, pues con el aumento de la dosis de carbón activado obtenido a partir de neumáticos usados se presentó una mejora en el porcentaje de eliminación de índigo carmín. La remoción de colorante fue de 30% con solo 0.05 g/25ml de adsorbente e incrementa hasta 95% con 0.175 g/25 ml, por encima de esta dosis la remoción fue similar a este valor para las demás muestras. Este incremento en la cantidad de colorante adsorbida se puede atribuir a que al haber más cantidad de adsorbente, hay una mayor área superficial y se incrementa la disponibilidad de más sitios de adsorción (Lakshmi et al.(2009)), a bajas dosis de adsorbente la superficie del carbón activado se satura con más facilidad (Albadarin et al.(2011. En la Figura 5, se puede observar mejor el comportamiento de los datos experimentales, y se puede inferir que la eliminación del índigo carmín alcanza el equilibrio para una dosis de adsorbente de 0.175 g/25 ml, por lo tanto para todas las demás pruebas de adsorción se tomó como referencia este punto debido a que no se presenta un cambio significativo en la cantidad de colorante adsorbida al aumentar la dosis de adsorbente.

Tabla 7. Efecto de la dosis de adsorbente.

Muestra (g)	Absorbancia		% Remoción	
	436 nm	525 nm	436 nm	525 nm
0.05	0.283	0.257	30%	30%
0.075	0.198	0.183	51%	50%
0.1	0.164	0.145	60%	60%
0.15	0.09	0.076	78%	79%
0.175	0.021	0.019	95%	95%
0.2	0.034	0.028	92%	92%
0.225	0.024	0.025	94%	93%
0.25	0.021	0.019	95%	95%
Colorante	0.405	0.367	-	-
Agua + Carbón activado	0.03	0.027	-	-

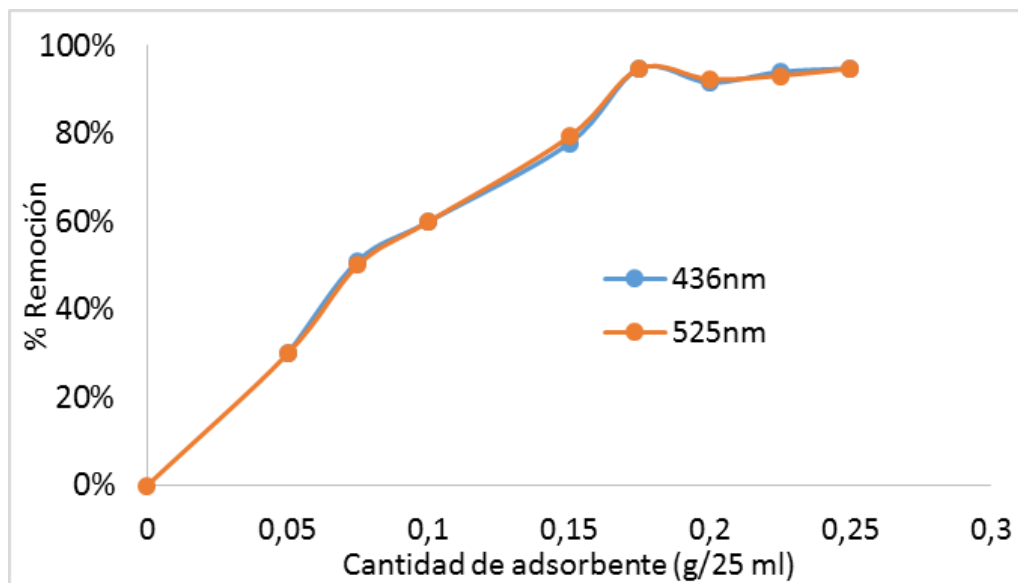


Figura 5. Curva de dosis

La turbiedad fue otro parámetro que se midió con el fin de hacer un seguimiento a la calidad del agua, los resultados se muestran en la Tabla.8, con lo cual se encontró que la turbidez del agua disminuyó con el aumento de la cantidad de carbón activado obtenido a partir de neumáticos usados, inicialmente su turbidez fue de 107 NTU y disminuyó hasta 5 NTU con la ayuda del adsorbente, estos resultados respaldan lo encontrado anteriormente con las absorbancias y también confirman la eficacia de este adsorbente para la remoción de colorantes. La Figura 6 muestra el efecto que logra el carbón activado obtenido a partir de neumáticos usados sobre la solución del colorante luego del proceso de adsorción para las diferentes dosis de adsorbente.

Tabla 8. Turbiedad en el estudio del efecto de la dosis de adsorbente.

Muestra (g)	Turbiedad (NTU)
0.050	90
0.075	52
0.100	40
0.150	22

0.175	45
0.200	9
0.225	7
0.250	5
Colorante	107
25 ml de agua + 0.250 g de CA	7



Figura 6. Efecto del carbón activado obtenido a partir de neumáticos usados sobre la remoción de índigo carmín.

3.3 EFECTO DEL pH.

El efecto del pH inicial de la solución con colorante índigo carmín se estudió para un rango de pH entre 2 y 10, siendo la concentración inicial de colorante de 100 mg/L. Esta solución presentó un pH natural de 7.7 aproximadamente. La Figura 7 muestra la eliminación del colorante con la dosis de carbón activado obtenido a partir de neumáticos usados de 0.175 g/25 ml, 150 rpm y un tiempo de contacto de 21 h, a una temperatura de 298 ± 1 K. Se puede inferir que la eliminación del tinte es máxima y constante para valores de pH menores o iguales a 8, pues en este punto la eliminación de índigo carmín comienza a disminuir y a valores de pH más básicos (pH=10) no se presenta remoción del colorante. El pH de la solución afecta la carga superficial de los adsorbentes, así como el grado de ionización de los materiales presentes en la solución. Los iones de hidrógeno y los de hidroxilos se adsorben muy fuertemente y por lo tanto la adsorción de otros iones se ve afectada por el pH de la solución (Mall, Srivastava, Agarwal, y Mishra, 2005). Según los resultados presentados en la Figura 7, se observa que la superficie del carbón

activado obtenido a partir de neumáticos usados adsorbe más favorablemente a pH ácidos, donde se logró una adsorción del 100% del colorante de la solución para pH=2, esto es debido a la presencia de iones H^+ en la superficie, además el índigo carmín al ser un colorante aniónico, bajo estas condiciones tiene una carga negativa (Sumanjit, Rani y Mahajan, 2012), por lo que se atraen más fácilmente. A valores de pH altos la superficie estaría cargada negativamente, por lo que se encontraría activa para la adsorción de cationes, debido a la deposición de iones OH^- y se presentaría una repulsión electrostática entre los iones del colorante y la superficie del adsorbente, pues los iones de hidroxilo competirían con los aniones del colorante para los sitios de adsorción (El-Bindary, El-Sonbati, Al-Sarawy, Mohamed, y Farid, 2014), es por ello que para pH=10 la remoción de índigo carmín de la solución fue insignificante. Los resultados encontrados son coherentes con los reportados en la literatura; Mittal, Mittal y Kurup en el 2006 utilizaron cenizas y residuos de soya para la remoción de índigo carmín de una solución de colorante con concentración inicial de $9 \times 10^{-5} M$, su estudio reveló que la adsorción del colorante para ambos adsorbentes disminuye con el aumento de pH por encima de valores de 7, obteniendo una remoción sustancial del colorante para un rango de pH entre 2 y 3 donde el porcentaje de remoción del índigo carmín fue de 68% para las cenizas y 73,1% para los residuos de soya (Mittal et al.(2006)). Por su parte Zolgharnein, Bagtash y Asanjarani en 2014 mediante métodos predictivos y empleando una solución con colorante índigo carmín con concentración inicial de 298.3 mg/L y bromuro de cetiltrimetilamonio modificado con nanopartículas de TiO_2 como material adsorbente, lograron una remoción del colorante de 80% para un pH de 2 (Zolgharnein, Bagtash y Asanjarani, 2014).

La Figuras 8 y 9 muestran las soluciones antes y después del proceso de adsorción para los diferentes valores de pH.

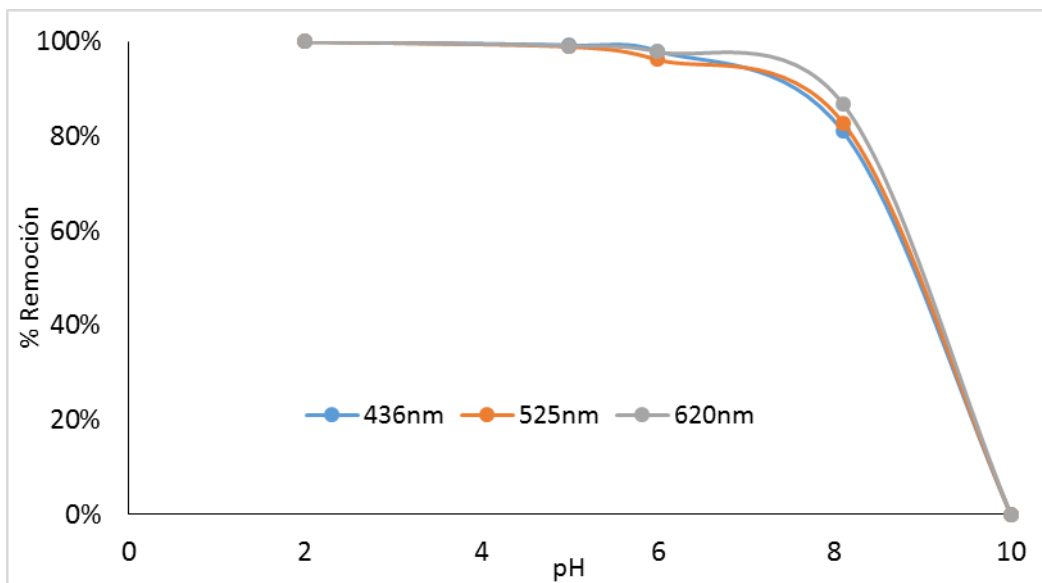


Figura 7. Efecto del pH de la solución sobre la remoción de índigo carmín.



Figura 8. Solución con colorante índigo carmín.



Figura 9. Muestras de solución con colorante de índigo carmín después del proceso de adsorción.

3.4 CINÉTICA DE ADSORCIÓN.

El efecto del tiempo de contacto en la eliminación del colorante índigo carmín en una solución con concentración inicial de 100 mg/L y una dosis de adsorbente de 0.175g/25 ml se muestra en la Figura 10. La curva de tiempo de contacto muestra una rápida adsorción del índigo carmín en los primeros 15 minutos, donde se alcanza un 30% de remoción del colorante, a partir de este instante la velocidad de eliminación del colorante disminuye gradualmente, alcanzando el equilibrio a los 720 minutos. La Tabla 9 muestra que el máximo porcentaje de eliminación se dio en este tiempo, alcanzado una remoción del 96% del colorante presente en la solución. Esto se debe a una difusión rápida y lenta de las moléculas de colorante en los macro y microporos del adsorbente. Los procesos de adsorción en las interfaces líquido-sólido son frecuentemente afectados por la difusión en la capa límite o la transferencia de masa externa (Oliveira, Carvalho, Frota, y Azevedo, 2010). Un gran número de sitios de adsorción están disponibles durante la etapa inicial y después de un lapso de tiempo, los sitios restantes en la superficie son difíciles de ser ocupados debido a las fuerzas de repulsión entre las moléculas de colorante sobre la fase sólida y las presentes en la fase líquida (Mane y Vijay, 2011). Además, el carbón activado obtenido de neumáticos usados adsorbe sobre los macro y microporos presentes en su

superficie, que se saturan fácilmente durante esta etapa inicial. La agregación de moléculas de colorante con el aumento del tiempo de contacto hace casi imposible la difusión de estas dentro de la estructura del adsorbente a más sitios de adsorción disponibles (Lakshmi et al.(2009)). Es por ello que a medida que avanza el tiempo de contacto se puede observar en la Figura 10 como al alcanzar el equilibrio, el tiempo de contacto deja de ser una variable influyente durante el proceso de adsorción.

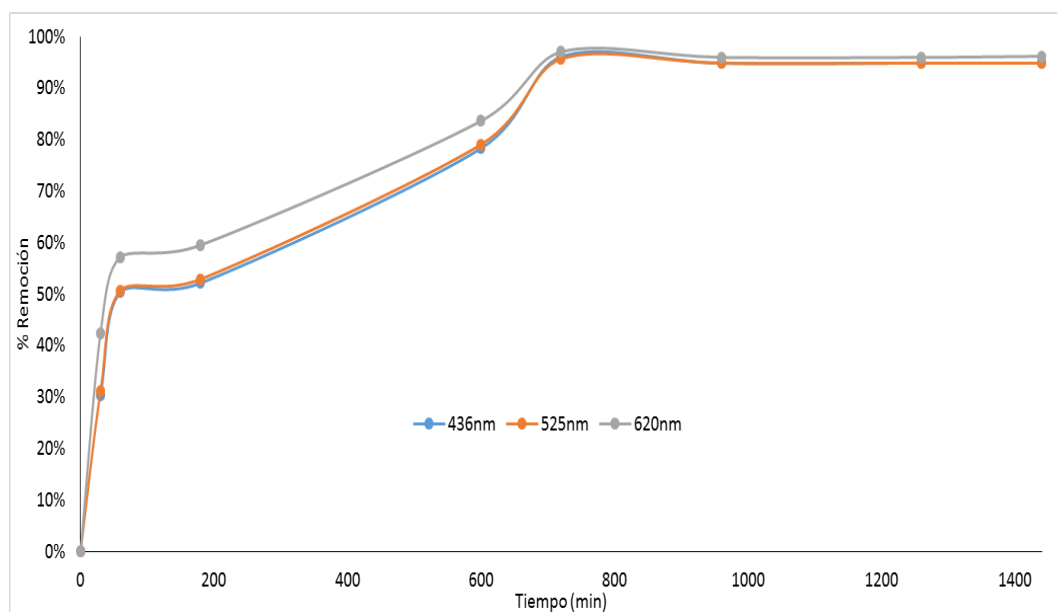


Figura 10. Curva del tiempo de contacto

Tabla 9. Efecto del tiempo de contacto

Tiempo (minutos)	Turbidez (NTU)	Absorbancia			% Remoción	
		436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm
0					0	0
30	75	0,282	0,253	0,27	30%	31%
60	53	0,201	0,181	0,201	50%	51%
180	50	0,194	0,173	0,19	52%	53%
600	22	0,088	0,077	0,077	78%	79%
720	6	0,016	0,016	0,014	96%	96%
960	6	0,021	0,019	0,019	95%	95%

1260	45	0,021	0,019	0,019	95%	95%
1440	5	0,021	0,019	0,018	95%	95%
Colorante	107	0,405	0,367	0,469	0%	0%

Con el fin de entender el mecanismo del proceso de adsorción, los datos experimentales de remoción del colorante índigo carmín fueron analizados utilizando dos modelos cinéticos, como se había planteado anteriormente en el capítulo 2. Materiales y métodos, sección 2.5.3. Sin embargo se encontró que la aplicación del modelo cinético de pseudo primer orden a los datos experimentales de remoción de índigo carmín sobre carbón activado obtenido de neumáticos usados no presentó un ajuste lineal. Por lo tanto este modelo no describe la cinética de adsorción del sistema, es por ello que los resultados no se presentan en este documento.

El ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo segundo orden y el coeficiente de correlación obtenido cercano a la unidad ($r^2:0.95$) ilustran que la eliminación del colorante índigo carmín puede ser descrita mediante este modelo. En la Tabla 10 se presentan las capacidades de adsorción obtenidas experimentalmente y las predichas mediante el modelo cinético de pseudo segundo orden, para una concentración de índigo carmín de 100 mg/L y una dosis de adsorbente de 0.175 g/25 ml. En la Figura 11 se puede observar mejor la relación entre las capacidades de adsorción obtenidas experimentalmente y las halladas mediante el modelo de pseudo segundo orden. En la Tabla 11 se presentan los parámetros cinéticos correspondientes para este modelo (q_e^* : capacidad de adsorción en el equilibrio, k_H : constante de velocidad y r^2 : coeficiente de correlación).

Tabla 10. Capacidad de adsorción experimental y la predicha por el modelo cinético.

Tiempo (minutos)	q_e^{Exp} (mmol/g)	q_e^{Mod} (mmol/g)
0	0	0
30	0.0144	0.0122
60	0.0217	0.0187
180	0.0225	0.0290
600	0.0329	0.0360

720	0.0394	0.0366
960	0.0389	0.0374
1260	0.0389	0.0380
1440	0.0390	0.0383

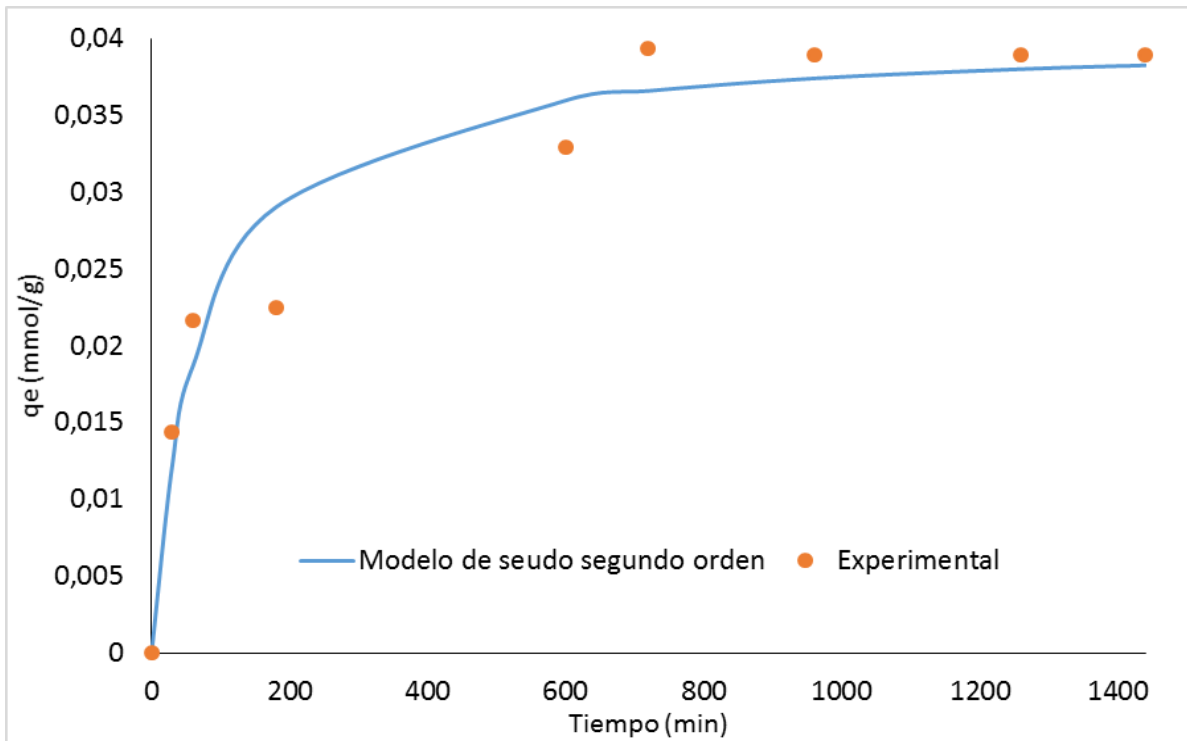


Figura 11. Modelo cinético de pseudo segundo orden.

Tabla 11. Parámetros cinéticos

q_e^*H (mmol/g)	0,0401
k_H (g/mmol*min)	0,3634
r^2	0,9507

CONCLUSIONES

Se comprobó el potencial del carbón activado para la remoción de color en soluciones diluidas, alcanzando una remoción del 96% del colorante índigo carmín presente en la solución para una dosis de adsorbente de 0.175 g/25ml y un tiempo de contacto de 21 horas. Con base a los porcentajes de remoción obtenidos, se puede considerar los neumáticos usados como un precursor para la producción de carbón activado y su aplicación para la eliminación del colorante índigo carmín.

El proceso de adsorción del colorante índigo carmín se ve favorecida a valores de pH ácidos, donde se logró una remoción hasta del 100% para un valor de pH de 2, con una dosis de adsorbente de 0.175 g/25 ml, 150 rpm y un tiempo de contacto de 21 horas. Sin embargo el equilibrio se alcanzó para un pH de 6 donde la remoción fue de 98%.

El tiempo de contacto que favoreció el proceso de adsorción del colorante índigo carmín fue de 720 min, donde se logró una remoción del 96%. La disminución en la velocidad de adsorción con el tiempo está relacionada con la agregación de moléculas de colorante sobre la superficie del adsorbente, las cuales saturan al adsorbente e impiden la difusión de más moléculas de colorante en el interior de este.

Los datos experimentales de tiempo de contacto presentaron un buen ajuste para el modelo cinético de pseudo segundo orden, obteniendo un coeficiente de correlación de 0.95, una capacidad de adsorción en el equilibrio de 0.0401 mmol/g y una velocidad de adsorción de 0.3634 g mmol⁻¹ min⁻¹.

BIBLIOGRAFÍA

- Aburrá, Á. m. (29 de Noviembre de 2007). *Portal del conocimiento*. Obtenido de http://www.metropol.gov.co/aire/amp_noti.php?not=32
- Albadarin, A. B, Al-Muhtaseb, A. H, Al-Iaqtah, N. A, Walker, G. M, Allen, S. J, y Ahmad, M. N. (2011). Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts. *Chemical Engineering Journal* 169(1-3) , 20–30.
- Álvarez, M, Moscoso, F. R, y Deive, F. (2013). Novel physico-biological treatment for the remediation of textile. *Bioresource Technology* 146 , 689–695.
- Aranda, A, Murillo, R, García, T, y Mastral, A. (2012). Simulation and optimization of tyre-based steam activated carbons production for gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons abatement. *Chemical Engineering Journal* 187, 123–132.
- Betancur, M, (2010). *Obtención de carbón activado a partir de neumáticos usados mediante la incorporación de calcio y su aplicación en procesos de adsorción (Tesis inédita de maestría)*. Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín, Colombia
- Betancur, M, Martínez, J. D, y Murillo, R. (2009). Production of activated carbon by waste tire thermochemical degradation with CO₂. *Journal of Hazardous Materials* 168(2-3), 882-887.
- Boehm, H., 1994. Some aspect of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5), pp. 759-769.
- Boehm, H., 2002. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 40, pp. 145-149.
- Brunauer, S, Emmett, P y Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. ACS*, 60, pp. 309-319.

- Bustamante Peralta, E. (2012). *Comparación de la cinética de decoloración de índigo carmín utilizando diferentes sistemas de inmovilización de enzimas extracelulares de Trametes versicolor (Trabajo de grado inédito)*. Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, Tlaxcala.
- Cardona Álvarez, L. F. (2014). *Transformación termoquímica de neumáticos usados en una sola etapa en atmósfera de CO₂, para la obtención de carbón activado (Trabajo de grado inédito)*. Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín, Colombia.
- Chander, M. y Arora, D. (2007). Evaluation of some white-rot fungi for their potential to decolourise industrial dyes. *Dyes and Pigments* 72(2), 192–198.
- Cortazar, A, González, C, Coronel, C, Escalante, J. y Castro, J. (2012). Biotecnología aplicada a la degradación de colorantes de la industria textil. *Universidad y ciencia* 28(2), 187-199.
- Dasgupta, J, Sikder, J, Chakraborty, S, Curcio, S, y Drioli, E. (2015). Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. *Journal of Environmental Management* 147, 55–72.
- Diario ADN*. (8 de Enero de 2014). Obtenido de <http://diarioadn.co/medell%C3%ADn/mi-ciudad/sanci%C3%B3n-econ%C3%B3mica-por-vertimientos-al-r%C3%ADo-medell%C3%ADn-1.91231>
- El-Bindary, A. A, El-Sonbati, A. Z, Al-Sarawy, A. A, Mohamed, K. S, y Farid, M. A. (2014). Adsorption and thermodynamic studies of hazardous azocoumarin dye from an aqueous solution onto low cost rice straw based carbons. *Journal of Molecular Liquids* 199, 71–78.
- Elespectador.com. (11 de Diciembre de 2013). *El Espectador*. Obtenido de <http://www.elespectador.com/noticias/nacional/multan-empresa-responsable-de-coloracion-del-rio-medell-articulo-463537>
- Escobar, P. M. (13 de Agosto de 2013). *ELTIEMPO.COM*. Obtenido de http://www.eltiempo.com/colombia/medellin/ARTICULO-WEB-NEW_NOTA_INTERIOR-13003426.html

- Giraldo, L. y Moreno, J. C. (2009). Caracterización del proceso de adsorción de 3-Cloro fenol desde solución acuosa sobre carbón activado por calorimetría de inmersión.. *Química Nova* 32(7), pp. 1777-1781.
- Gómez, J, Galán, J, Rodríguez, A, y Walker, G. (2014). Dye adsorption onto mesoporous materials: pH influence, kinetics and equilibrium in buffered and saline media. *Journal of Environmental Management* 146, 355–361.
- Guaraldo, T, Pulcinelli, S, y Zanoni, M. (2011). Influence of particle size on the photoactivity of Ti/TiO₂ thin film electrodes, and enhanced photoelectrocatalytic degradation of indigo carmine dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 217(1), 259-266.
- Gupta, V, Gupta, B, Rastogi, A, Agarwal, S, y Nayak, A. (2010). A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye— Acid Blue 113. *Journal of Hazardous Materials* 186(1), 891-901.
- Gutiérrez, S, Solache, R, y Colín, C. (2009). Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials* 170(2-3), 1227-1235.
- Hasan, S, Fuat, G, y Yunus, Ö. (2015). Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption. *Journal of Cleaner Production*, 1-10.
- Hunger, K. (2003). *Industrial Dyes; Chemistry, properties, applications*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH y Co.
- Idriss B, A., 2010. *Preparación y caracterización de carbón activado a partir de residuos de biomasa y su utilización en tratamientos de descontaminación del agua. Badajoz. Tesis doctoral*. Universidad de Extremadura. Departamento de Química Orgánica e Inorgánica. Bogotá.

- Islam, M. T, Aimone, F, Ferri, A., y Rovero, G. (2015). Use of N-methylformanilide as swelling agent for meta-aramid fibers dyeing: Kinetics and equilibrium adsorption of Basic Blue 41. *Dyes and Pigments* 113, 554–561.
- Lakshmi, U, Srivastava, V, Mall, I, y Lataye, D. (2009). Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. *Journal of Environmental Management* 90(2), 710-720.
- Lee, J.-W, Choi, S.-P, Thiruvengkatachari, R, Shim, W.-G, y Moon, H. (2006). Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and pigments* 69(3), 196-203.
- Li, L, Liu, S, y Zhu, T. (2010). Application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of Rhodamine B. *Journal of Environmental Sciences* 22(8), 1273-1280.
- Lin, Y.-R y Teng, H. (2002). Mesoporous carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration. *Microporous and Mesoporous Materials* 54(1-2), 1-7.
- Mall, I. D, Srivastava, V. C, Agarwal, N. K y Mishra, I. M. (2005). Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 264(1-3), 17–28.
- Mane, V. S y Vijay Babu, P. (2011). Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust. *Desalination* 273(2-3), 321–329.
- Mittal, A, Mittal, J y Kurup, L. (2006). Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 137(1), 591-602.
- Mohd Salleh, M. A, Khalid Mahmoud, D, Wan Abdul Karim, W. A, y Idris, A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination* 280(1-3), 1–13.
- Moreno-Piraján, J. C. (2007). *Sólidos porosos: Preparación, caracterización y aplicaciones*. (1 ra. Ed).Bogotá: Ediciones Uniandes.

- Mui, E. L, Cheung, W, Valix, M y McKay, G. (2010). Dye adsorption onto activated carbons from tyre rubber waste using surface coverage analysis. *Journal of Colloid and Interface Science* 347(2), 291-299.
- Mui, E, Cheung, W, Valix, M y McKay, G. (2009). Mesoporous activated carbon from waste tyre rubber for dye removal from effluents. *Microporous and Mesoporous Materials* 130(1-3), 287-294.
- Mui, L, Cheung, W y McKay, G. (2009). Tyre char preparation from waste tyre rubber for dye removal from effluents. *Journal of Hazardous Materials* 175(1-3), 151-157.
- Muñoz Rábago, E. d, y Rodriguez Ortiz, V. (2011). *Cinética de la decoloración de colorantes comerciales en una muestra modelo en presencia de un catalizador y luz UV (Trabajo de grado inédito)*. Universidad Veracruzana, Poza-Rica, México.
- Murillo, Y. S, Giraldo, L y Moreno, J. C. (2011). Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría uv-vis. *Revista Colombiana de Química* 40(1), 91-103.
- Njoku, V, Foo, K, Asif, M y Hameed, B. (2014). Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption. *Chemical Engineering Journal* 250, 198–204.
- Ocsachoque, M. A. (2012). *Desarrollo de catalizadores metálicos soportados para la obtención de gas de síntesis (Tesis de doctorado)*. Universidad Nacional de Plata, La Plata, Buenos Aires.
- Oliveira Brito, S. M, Carvalho Andrade, H. M, Frota Soares, L y Azevedo, R. P. (2010). Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 174(1-3), 84–92.
- Oliveira, K, Lopes, C, Rodrigues, C, Bemvindo, R, y Brito, H. (2008). Adsorção de índigo carmim em biomassas mortas de aspergillus niger. *Engenharia Sanitaria e Ambiental* 13(4), 351-355.

- Rincon, S., Gómez, A. y Klose, W. (2011). *Gasificación de biomasa residual de procesamineto agroindustrial: Gasificación de carbonizados*. Kassel: Kassel University.
- Palma-Goyes, R. E, Silva-Agredo, J y González, I. (2014). Comparative degradation of indigo carmine by electrochemicaloxidation and advanced oxidation processes. *Electrochimica 140(10)* , 427–433.
- Quintero, L y Cardona, S. (2010). Tecnologías para la decoloración de tintes índigo e índigo carmin. *Dyna 162*, 371-386.
- Quintero, L y Cardona, S. (2011). Evaluación del tratamiento biológico para remoción de color indigo de agua residual industrial textil por un consorcio microbiano en lecho fluidizado. *Gestión y ambiente 14(2)*, 105-113.
- Ruiz, S. (2011). Evaluación de la remoción del colorante indigo utilizado en empresas dedicadas a la producción de telas tipo DENIM empleando a *Pleutorus ostreatus* como modelo biológico (Tesis inédita de maestría). Universidad de la Sabana. Cundinamarca, Colombia.
- Saleha, T. A, Al-Saadia, A. A y Guptab, V. K. (2014). Carbonaceous adsorbent prepared from waste tires: Experimental and computational evaluations of organic dye methyl orange. *Journal of Molecular Liquids 191*, 85-91.
- San Miguel, G, Fowler, G. D y Sollars, C. J. (2003). A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber. *Carbon 41(5)*, 1009–1016.
- San Miguel, G, Fowler, G y Sollars, C. (2002). The leaching of inorganic species from activated carbons produced from waste tyre rubber. *Water Research 36(8)*, 1939–1946.
- Secula, M, Crețescu, I y Petrescu, S. (2011). An experimental study of indigo carmine removal from aqueous solution by electrocoagulation. *Desalination 277(1-3)*, 227-235.

- Sumanjit, Rani, S y Mahajan, R. (2012). Equilibrium, kinetics and thermodynamic parameters for adsorptive removal of dye Basic Blue 9 by ground nut shells and Eichhornia. *Arabian Journal of Chemistry*.
- V.K, G y Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* 90(8), 2313-2342.
- Vasco, A y Betancur, M. (2014). Estudio de la cinética de adsorción de índigo carmín en piezas abrasivas. *Revista Investigaciones Aplicadas | ISSN 2011-0413 | 8.*, 131 - 139.
- Wasti, A y Awan, M. A. (2014). Adsorption of textile dye onto modified immobilized activated alumina. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 1-6.
- Wesenberg, D, Kyriakides, I y Agathos, S. N. (2003). White-rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents. *Biotechnology Advances* 22(1-2), 161–187.
- Yagub, M. T, Kanti Sen, T, Afroze, S y Ang, H. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 209, 172–184.
- Yangang, W, Mingcui, Y, Yuting, C, Yuanhui, Z, Xiaodong, Z y Cui, L. (2014). General synthesis of magnetic mesoporous FeNi/graphitic carbon nanocomposites and their application for dye adsorption. *Journal of Alloys and Compounds* 627, 7–12.
- Zolgharnein, J, Bagtash, M y Asanjarani, N. (2014). Hybrid central composite design approach for simultaneous optimization of removal of alizarin red S and indigo carmine dyes using cetyltrimethylammonium bromide-modified TiO₂ nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2(2), 988–1000.