



División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales

Pruebas de adsorción y regeneración química de carbón activado granular de madera y de cáscara de coco para el tratamiento de agua residual de la industria del teñido textil

TESIS DE MAESTRÍA

Que presenta

Acevedo Trejo Dulce Belen

Matrícula: 2153800387

Asesora: Dra. Clementina Rita Ramírez Cortina

Julio 2018 México

A Dios Padre, por protegerme donde quiera que estoy, por ser la fuerza que me impulsa;

Con todo mi amor y cariño dedico este proyecto a mis padres “Lore y Muzzy” porque siempre han estado conmigo a lo largo de cada momento de mi vida; porque todo el tiempo están a “pie de cañón” apoyándome en todos los aspectos, para seguir adelante;

A mis hermanos, “Dianita y Dave” porque puedo contar con ellos de forma incondicional; porque al igual que mis padres, son dos personas importantísimas en mi vida, porque, aunque no lo diga, ya saben que los quiero mucho;

A Fernando, porque siempre me brinda su apoyo, su sinceridad, y su amor

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a las personas que de alguna u otra forma me han apoyado en la realización del presente proyecto y de manera especial:

A la Doctora Clementina Rita Ramírez Cortina, por darme la oportunidad de trabajar con ella, por ofrecerme un lugar, así como las condiciones adecuadas para poder realizar los análisis propios del presente estudio, y por la paciencia demostrada.

A la Doctora Violeta Múgica Álvarez, por brindarme su apoyo y asesoramiento, por ofrecerme la oportunidad de terminar con esta etapa de mi vida académica.

Al Doctor Ricardo López Medina por los estudios que aportaron información valiosa a la presente tesis, por su trato siempre amable.

A la Maestra Sandra Georgina García Sánchez por brindarme el espacio y comentarios de gran valor que sirvieron para observar algunas cuestiones que en un principio pasaron por alto.

A la Maestra María Rita Valladares Rodríguez por tomarse el tiempo necesario (aun estando muy ocupada) para ser parte de la conclusión de esta tesis.

Al Doctor Jorge Luis Flores Moreno, por aclararme cuestiones de gran relevancia en el transcurso de mis estudios de Maestría.

A la Ingeniera, Flor Stephanie López Hernández, por haberme mostrado la dinámica de trabajo dentro del laboratorio, y explicarme algunas cosas útiles y necesarias para la realización del presente estudio.

Al técnico de Laboratorio, el señor Benito, por siempre mostrarse servicial al entregar material de laboratorio y realizar con empeño su trabajo.

Al CONACYT por la beca otorgada para mis estudios de maestría.

RESUMEN

En la presente investigación se estudió el proceso de adsorción con carbón activado granular (CAG) como tratamiento para una descarga muestreada de una industria dedicada a la tinción textil.

(1) Se probaron dos tipos de CAG virgen, uno a base de madera y otro a base de cáscara de coco. Todos los experimentos se realizaron en modo batch a escala de laboratorio, operando con un volumen de 50 mL. Con el objeto de determinar las condiciones que favorecen el proceso de adsorción se modificaron algunos parámetros: la dosis de adsorbente (0.1g, 0.5g, 1g, 5g y 10g), el tiempo de reacción t , la temperatura T ($25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$, 60°C y 80°C), y el pH (2,7 y 10). Para medir la eficiencia del método se monitorearon los parámetros de DQO según la Norma Mexicana NMX-AA-030/2-SCFI-2011, y de Color Espectrofotométrico a 555 nm (longitud de onda máxima de barrido región UV-Visible).

(2) Posteriormente se evaluó el desempeño de los dos tipos de CAG de madera y de cascara de coco regenerados, utilizando regeneración química al CAG saturado, con dos agentes: H_3PO_4 ácido fosfórico concentrado y KOH hidróxido de potasio (2M), midiendo la eficiencia de remoción de DQO y Color.

Los resultados obtenidos mostraron: (1) que el carbón activado granular virgen de madera presentó mejor desempeño en la remoción de contaminantes que al usar el carbón activado granular virgen de cáscara de coco reduciendo tiempos de reacción. Los otros parámetros de operación evaluados mostraron que para los dos tipos de carbón activado, aplicar altas temperaturas (60°C y 80°C) mejoró la eficiencia del proceso adsortivo, obteniéndose mejores remociones de contaminantes en menores tiempos de contacto. La combinación de temperaturas altas (60°C y 80°C) con pH bajo (2) fueron las mejores condiciones de operación del total de experimentos realizados. Se determinó que la dosis de adsorbente ideal fuera de 10g de adsorbente por litro de agua residual, solo se determinó para el CAG de madera por presentar las mejores eficiencias, obteniendo remociones de Color Espectrofotométrico de 80% y de 60% para la remoción de DQO en un tiempo de reacción de 1 hora. (2) En las pruebas de regeneración se encontró un incremento en el desempeño del CAG de coco con ambos agentes, incluso si se trataba CAG de coco virgen. No ocurrió lo mismo para el caso del CAG de madera, pues las remociones de contaminantes disminuyeron al regenerarlo y sobre todo cuando se usó hidróxido de potasio como agente regenerante.

En todos los ensayos se observó que los datos experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir, mostrando que la adsorción sigue un comportamiento en monocapa (capa monomolecular).

ABSTRACT

In the present investigation the adsorption process with granular activated carbon (CAG) was studied as a treatment for a discharge of an industry dedicated to textile dyeing.

(1) Two types of virgin CAG were tested, a wooden base and another based on coconut shell. All the experiments were performed in batch mode by laboratory ladder, operating with a volume of 50 mL. In order to determine the conditions that favor the adsorption process, some parameters were modified: the adsorbent dose (0.1g, 0.5g, 1g, 5g and 10g), the reaction time t , the temperature T ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $80\text{ }^{\circ}\text{C}$), and the pH (2.7 and 10). To measure the efficiency of the method, the COD parameters were monitored according to the Mexican Standard NMX-AA-030/2-SCFI-2011, and Spectrophotometric Color at 555 nm (maximum wavelength of sweep UV-Visible region).

(2) Subsequently, the performance of regenerated coconut shell and wood CAG types was evaluated, using chemical regeneration at saturated CAG, with two agents: H_3PO_4 concentrated phosphoric acid and KOH potassium hydroxide (2M), measuring the efficiency of Removal of COD and Color.

The results were exposed: (1) that the activated carbon, granular, virgin, wood, high performance, in the elimination of contaminants, when using the coal, granulated, virgin, of, shell, of, coconut, reducing, times of reaction. The other operating parameters evaluated for the two types of CAGs applying high temperatures ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $80\text{ }^{\circ}\text{C}$) improved the efficiency of the adsorptive process, obtaining better removals of contaminants in shorter contact times. The combination of high temperatures ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $80\text{ }^{\circ}\text{C}$) with low pH (2) were the best operating conditions of the total of experiments carried out. It was determined that the ideal adsorbent dose of 10 g of adsorbent per liter of residual water was only determined for the wood CAG to present the best efficiencies, obtaining spectrophotometric color removals of 80% and 60% for the removal of COD. in a reaction time of 1 hour. (2) In the regeneration tests, an increase in the performance of the coconut CAG was found with both agents, even if CAG of virgin coconut is treated. The same did not happen with the case of the wooden CAG, so the removal of contaminants decreased when regenerating and especially when potassium hydroxide was used as a regenerating agent.

In all the trials it was observed that the experimental data were adjusted to the Langmuir model, showing that the adsorption follows a behavior in monolayer (monomolecular layer).

Contenido

AGRADECIMIENTOS	iii
RESUMEN	iv
ABSTRACT	v
CAPÍTULO 1	1
Introducción Justificación e Hipótesis	1
1.1 Introducción	2
1.2 Justificación	4
1.3 Hipótesis	5
CAPÍTULO 2	7
Objetivos	7
2.1 Objetivo general	8
2.2 Objetivos específicos	8
CAPÍTULO 3	9
Marco Teórico y Antecedentes	9
3.1 Productos textiles en el mundo	10
3.2 Breve historia del teñido textil e inserción de colorantes sintéticos en el proceso	10
3.3 Proceso del teñido textil	11
3.4 Función de los subprocesos en el teñido textil y sustancias usadas en cada uno de ellos	12
3.5 Calidad del agua residual del teñido textil	14
3.5.1 pH	14
3.5.2 Color	14
3.5.3 DQO y DBO	14
3.5.4 Sólidos disueltos	14
3.5.5 Elevadas temperaturas	14
3.6 Peligro por descargas de agua residual del teñido textil	15
3.7 Tecnologías de tratamiento para aguas residuales del teñido textil	16
3.8 Adsorción	18
3.8.1 Principio	18
3.8.2 Tipos de adsorción	18

3.8.3 Factores que afectan la adsorción física	19
3.8.4 Isotermas de adsorción	20
3.8.4.1 Isoterma de Langmuir	21
3.8.4.2 Isoterma de Freundlich	23
3.9 Los materiales adsorbentes	24
3.10 Carbón activado	25
3.10.1 Importancia de la química superficial de los carbones activados	27
3.10.2 Elaboración de carbón activo	28
3.11 Regeneración del carbón activo	29
3.11.1 Proceso	30
3.12 Antecedentes	30
3.12.1 Estudios de adsorción	31
3.12.2 Estudios de regeneración	33
CAPÍTULO 4	35
Metodología	35
4.1 Muestreo del agua residual de teñido textil	37
4.2 Caracterización de la muestra de agua residual textil	37
4.2.1 pH	37
4.2.2 Temperatura.....	37
4.2.3 Color espectrofotométrico	37
4.2.4 DQO	38
4.2.5 Sólidos Totales.....	38
4.2.6 DBO ₅	38
4.3 Caracterización del carbón activado granular	38
4.3.1 Prueba de humedad.....	39
4.3.2 Prueba de densidad aparente	39
4.3.3 Prueba de pH del extracto acuoso	39
4.3.4 Pruebas BET	39
4.4 Pruebas de adsorción para el tratamiento de un agua residual del teñido textil	39
4.4.1 Pruebas preliminares de adsorción.....	40
4.4.1.1 1era. Prueba preliminar de adsorción	40
4.4.1.2 2da. Prueba preliminar de adsorción	42

4.4.1.3 3ra. Prueba preliminar de adsorción	44
4.4.2 Pruebas de adsorción variando parámetros de operación	45
4.4.2.1 Efecto del tiempo de reacción.....	46
4.4.2.2 Efecto de la Temperatura en condiciones alcalinas.....	46
4.4.2.3 Efecto de la Temperatura en condiciones neutras y ácidas.....	46
4.4.2.4 Determinación de las condiciones que favorecen la adsorción	47
4.4.3 Pruebas confirmativas de las condiciones favorables para el proceso de adsorción	49
4.5 Pruebas de regeneración del CAG saturado.....	51
4.5.1 Proceso de regeneración con H ₃ PO ₄	52
4.5.2 Proceso de regeneración con KOH.....	53
4.6 Pruebas con 0.5g, 1g, 2g, 3g y 4g de CAG de madera	54
CAPÍTULO 5	56
Resultados, Análisis y Discusión	56
5.1 Caracterización de la muestra de agua residual textil	57
5.1.1 Análisis de pH	57
5.1.2 Temperatura.....	57
5.1.3 Análisis de color espectrofotométrico.....	57
5.1.4 Análisis de DQO.....	60
5.1.5 Análisis de Sólidos Totales	61
5.1.6 Análisis de DBO ₅	63
5.2 Caracterización del carbón activado granular	64
5.2.1 Prueba de humedad.....	64
5.2.2 Prueba de densidad aparente	64
5.2.3 Prueba de pH	65
5.2.4 BET	65
5.3 Pruebas de adsorción para el tratamiento de un agua residual del teñido textil	66
5.3.1 Pruebas preliminares de adsorción.....	67
5.3.1.1 1era. Prueba preliminar de adsorción	67
5.3.1.2 2da. Prueba preliminar de adsorción	67
5.3.1.2 3ra. Prueba preliminar de adsorción	69
5.3.2 Pruebas con diferentes cantidades de adsorbente	73

5.3.2.1 Efecto del tiempo de contacto.....	73
5.3.2.2 Efecto de la temperatura en condiciones alcalinas.....	78
5.3.2.3 Efecto de la temperatura bajo condiciones ácidas y neutras.....	84
5.3.2.4 Determinación de las condiciones más favorables para el proceso de adsorción.....	91
5.3.3 Pruebas confirmativas.....	94
5.4 Pruebas de regeneración del CAG saturado.....	96
5.4.1 Regeneración con H ₃ PO ₄	96
CAG coco.....	96
CAG madera.....	96
5.4.2 Regeneración con KOH.....	97
CAG coco.....	97
CAG madera.....	97
5.5 Pruebas con 0.5g, 1g, 2g, 3g y 4g de CAG de madera.....	98
5.6 Discusión de Resultados.....	99
CAPÍTULO 6	106
Conclusiones	106
6.1 Conclusiones.....	107
REFERENCIAS BIBLOGRÁFICAS	109
Anexos.....	116

Índice de Tablas

Tabla 1. Contaminantes específicos en las operaciones de teñido en una industria textil.....	13
Tabla 2. Tecnologías de tratamiento para agua residual del teñido textil.....	17
Tabla 3. Materias primas, tecnologías de activación, dureza y tamaño de poro de distintos tipos de carbón activado	29
Tabla 4. Cantidades de adsorbente usadas.....	44
Tabla 5. Condiciones de operación para la 3er. Prueba preliminar.....	44
Tabla 6. Condiciones de operación en las pruebas preliminares	45
Tabla 7. Resumen de condiciones de operación para pruebas de variación de parámetros	49
Tabla 8. Agentes reactivantes usados en el presente estudio	51
Tabla 9. Condiciones de operación para el ensayo usando 0.5g, 1g, 2g, 3g y 4g de CAG madera	55
Tabla 10. Coordenadas cromáticas obtenidas mediante Espectrofotómetro Spectronic 21D.....	57
Tabla 11. Coordenadas cromáticas obtenidos mediante Espectrofotómetro Genesys UV	59
Tabla 12. Solidos totales de la muestra de agua residual	61
Tabla 13. Resultados de DBO en la caracterización de la muestra de agua residual	63
Tabla 14. Porcentaje de humedad para los CAG utilizados	64
Tabla 15. Densidad aparente de los CAG utilizados	64
Tabla 16. pH en el medio acuoso de cada CAG utilizado	65
Tabla 17. Análisis BET para la determinación del área superficial del cada CAG.....	65
Tabla 18. Primera prueba preliminar de adsorción.....	67
Tabla 19. Segunda prueba preliminar de adsorción.....	68
Tabla 20. Tercer ensayo de adsorción	70
Tabla 21. DQO para el tercer ensayo de adsorción	71
Tabla 22. Efecto del tiempo de reacción (% de remoción de color)	73
Tabla 23. Comparación entre el tiempo de reacción requerido para remover porcentajes similares de color con ambos CAG.....	74
Tabla 24. Efecto de la Temperatura en condiciones alcalinas (% de remoción de color) para ambos CAG.....	78
Tabla 25. Comparación de remociones de color, tiempo de contacto y tipo de adsorbente entre el uso de temperatura ambiente y altas temperaturas (60°C y 80°C) en condiciones alcalinas (pH 10.2)	79
Tabla 26. Comparación de las remociones de color obtenidas con cada CAG en 5 min de contacto con condiciones a temperaturas altas y pH alcalino	80

Tabla 27. Efecto de la temperatura en condiciones acidas y neutras para ambos CAG	85
Tabla 28. Todas las combinaciones posibles de condiciones de operación, para pruebas confirmativas/ remoción de color	94
Tabla 29. Resultados de regeneración química con Ácido Fosfórico CAG coco ..	96
Tabla 30. Resultados de regeneración química con Ácido Fosfórico CAG madera	96
Tabla 31. Resultados de regeneración química con Hidróxido de Potasio CAG coco	97
Tabla 32. Resultados de regeneración química con Hidróxido de Potasio CAG madera	97
Tabla 33. % Remoción de color usando dosis de 0.5, 1g, 2g, 3g y 4g de CAG de madera	98
Tabla 34. % Remoción de DQO usando dosis de 0.5, 1g, 2g, 3g y 4g de CAG de madera	98

Índice de Figuras

Figura 1. a)Tela coloreada con colorante natural; b) Tela coloreada con colorante sintético	11
Figura 2. Descarga residual del proceso de teñido textil	15
Figura 3. Materiales adsorbentes	24
Figura 4. Grupos funcionales en la superficie del carbón activado	28
Figura 5. Etapas y subetapas en el desarrollo del presente estudio	36
Figura 6. Procedimiento genérico en la primera prueba preliminar de adsorción..	41
Figura 7. Procedimiento de adsorción implementado	43
Figura 8. Combinaciones de parámetros y condiciones de operación para la realización de pruebas confirmativas	50
Figura 9. Proceso de regeneración usando Ácido Fosfórico	53
Figura 10. Proceso de regeneración usando Hidróxido de Potasio.....	54
Figura 11. Diagrama CIE, para detección de color espectrofotométrico	58
Figura 12. Color a simple vista de la muestra de agua residual	59
Figura 13. Curva de calibración para DQO	60
Figura 14. Evidencia de la alta concentración de sales.....	62
Figura 15. Fondo de un vaso de precipitado con muestra secada a temperatura ambiente.....	62
Figura 17. Tubo centrifugado conteniendo la muestra sometida al proceso de adsorción.....	69
Figura 18. Remoción de color con las distintas cantidades de adsorbente	71
Figura 19. Comparación entre las remociones de color alcanzadas con los dos CAG a) COCO; b) MADERA.....	75
Figura 20. Tiempo de equilibrio para las diferentes dosis de adsorbente a) CAG COCO; b) CAG madera	77
Figura 21. Efecto de la temperatura bajo condiciones alcalinas en la remoción de color para ambos CAG.....	81
Figura 22. Efecto de la temperatura bajo condiciones alcalinas en la remoción de DQO para ambos CAG.	83
Figura 23. Efecto de la temperatura bajo condiciones neutras y acidas en la remoción de color para CAG COCO. a) 60°C y pH 2; b) 80°C y pH 2; c) 60°C y pH 7; d) 80°C y pH 7.....	87
Figura 24. Efecto de la temperatura bajo condiciones neutras y acidas en la remoción de color para CAG MADERA. a) 60°C y pH 2; b) 80°C y pH 2; c) 60°C y pH 7; d) 80°C y pH 7	88
Figura 25. Efecto de la temperatura bajo condiciones neutras y acidas en la remoción de DQO para CAG COCO. a) 60°C y pH 2; b) 80°C y pH 2; c) 60°C y pH 7; d) 80°C y pH 7.....	89

Figura 26. Efecto de la temperatura bajo condiciones neutras y acidas en la remoción de DQO para CAG MADERA. a) 60°C y pH 2; b) 80°C y pH 2; c) 60°C y pH 7; d) 80°C y pH 7	90
Figura 27. Comparación de las remociones de color en el uso de las temperaturas experimentales	91
Figura 28. Comparación de las remociones de color en el uso de las temperaturas altas y pH's experimentales	92
Figura 29. Comparación entre las remociones de color con los dos tipos de CAG para un tiempo de reacción de 5 min	93
Figura 30. Todas las combinaciones posibles de condiciones de operación, para pruebas confirmativas/ remoción de color	95
Figura 31. Isotermas de adsorción para dosis más apegadas a los requerimientos de la descarga.....	104

CAPÍTULO 1

Introducción Justificación e Hipótesis

- **1.1 INTRODUCCIÓN**
- **1.2 JUSTIFICACIÓN**
- **1.3 HIPÓTESIS**

1.1 Introducción

Después de la revolución industrial a mediados del siglo XVIII, se observaron grandes cambios en el mundo. Cambios que, si bien coadyuvaron al desarrollo mercantil y la sociedad capitalista, también han sido responsables de grandes estragos hacia el ambiente. Esto debido principalmente a algunos factores, como son; el uso indiscriminado y contaminación de recursos naturales, que la mayoría de las veces no son de tipo renovable. Otro factor es el uso de energía en los procesos propios de cada industria, que genera gases de efecto invernadero por la producción de ésta. Y finalmente, las emisiones de sustancias contaminantes en el medio, ya sea hacia la atmósfera, hacia el suelo o hacia los cuerpos acuáticos. Referente a la contaminación de los cuerpos acuáticos, existen diversos sectores industriales que generan en mayor medida contaminación hacia el medio. Dentro de estos sectores, el referente a la producción de textiles, es uno de los más perjudiciales.

Una de las problemáticas relacionadas con la industria textil, es el alto volumen de agua que consume, ya que se estima que necesita más agua que cualquier otra (Wang et al.,2011). Desde el cultivo del material de tejido para la obtención de fibras naturales (como en caso del algodón), y a lo largo de cada etapa del proceso textil la demanda hídrica es considerable (Chapagain et al., 2006; Walters et al., 2005).

Particularmente el proceso de tinción textil, en el cual se imparte color a la tela, es uno de los más contaminantes, este proceso además de consumir un gran volumen de agua requiere de muchas sustancias que en su mayoría son altamente tóxicas (Kant, 2012a). Según Kant (2012), el Banco Mundial sostiene que de un 20 por ciento que representan las aguas residuales industriales, el 17 por ciento son aguas descargadas por la industria de tinción y terminado textil). Además, dichos procesos se llevan a cabo a altas temperaturas. Consecuentemente los grandes volúmenes de agua residual caliente de esta industria tienen altos niveles de contaminación (Wang et al., 2011).

Si estos efluentes se descargan sin ser sometidos a algún tratamiento, los daños sobre los cuerpos receptores son graves, como en el caso de la muerte de peces y demás fauna acuática, por las altas concentraciones de DQO y DBO que disminuyen la concentración de oxígeno disuelto, además los colorantes limitan el paso de la luz solar hacia el cuerpo acuático, interfiriendo con el proceso de fotosíntesis, puede haber ingestión de agua contaminada que causa enfermedades sobre todo a los organismos más vulnerables (Chequer et al., 2013).

En la actualidad existen un gran número de investigaciones en donde se estudian varias alternativas de tratamiento para estos efluentes (Holkar et al., 2016).

El tratamiento de aguas residuales de la tinción textil mediante el proceso de adsorción (en donde las moléculas de contaminante son retenidas en la superficie de un material llamado adsorbente) ha cobrado gran interés por ser de fácil uso y mantenimiento además es un proceso económico en comparación con otras tecnologías, siendo el carbón activado uno de los adsorbentes más usados debido a su gran porosidad que le confiere buenas capacidades de remoción de contaminantes debido a su considerable área superficial, aunado al hecho de la posible reutilización del material a través de su regeneración (Simate et al., 2016; Al-Mamari et al., 2013)

Las investigaciones recientes en el campo de la adsorción con carbón activado como tratamiento para las descargas del teñido textil, usualmente usan aguas sintéticas preparadas a partir de una solución de un colorante o a lo sumo dos (sistema binario) (Mahmoodi et al., 2011), hay incluso algunos estudios en donde además se añade a la solución algunas sales para simular las características del efluente (Mahmoodi et al., 2011). Sin embargo, las descargas de esta industria son el producto del desecho de más de dos colorantes, asistentes del teñido, surfactantes, enzimas, metales, y una gran concentración de sales (Wang et al., 2011).

Son escasos los estudios en donde se analiza el proceso de adsorción para tratar descargas reales de una industria de teñido textil.

La presente investigación pretende abordar el tema de la adsorción con carbón activado granular como una alternativa para el tratamiento de una descarga residual real, muestreada de una industria dedicada al proceso de teñido textil.

Y debido a que el proceso de adsorción se ve afectado por algunos parámetros como en el caso de la temperatura, el pH, la dosis de adsorbente, el tiempo de reacción y el tipo de carbón activado granular que se use (Cooney, 1999), se lleva a cabo una variación de dichos parámetros, para determinar las mejores condiciones de tratamiento para esta descarga en particular.

Además, se realiza el proceso de regeneración química con dos sustancias, ácido fosfórico e hidróxido de potasio, para observar la factibilidad de la reutilización del carbón saturado.

1.2 Justificación

Estudios realizados, afirman que la industria textil ocupa el segundo lugar en la lista de los sectores más contaminantes del agua a nivel global (Kant, 2012a).

El proceso de teñido textil, es catalogado como uno de los más perjudiciales para los cuerpos receptores del gran volumen de agua altamente concentrada en contaminantes, entre los que destacan, una amplia variedad de colorantes, demanda biológica de oxígeno, demanda química de oxígeno, tintes, sales y productos químicos (Broadbent, 2001); lo cual hace de su composición química un importante problema ambiental al ser descargadas.

Estas descargas pueden viajar amplias distancias hasta ser usadas y en el peor de los casos consumidas por el hombre, presentando graves riesgos a la salud. Según estudios realizados por Sánchez Juan en 2013 y Mercola en 2016, algunos colorantes al ser ingeridos por el hombre pueden causar una serie de enfermedades entre las que destacan aparición de cáncer, tumores, problemas respiratorios y alergias entre otros; que ponen en riesgo la salud de la población.

Es por eso que existe una imperante necesidad de explorar tecnologías simples y de alta eficiencia, que permitan eliminar los contaminantes presentes (Han et al., 2014).

La adsorción como método de tratamiento de descargas, se vale de un adsorbente el cual tiene naturaleza porosa y es poseedor de gran área superficial, por lo que tiene la facultad de retener moléculas de diferentes tamaños de partícula (Worch, 2012). Particularmente el carbón activado usado como adsorbente, cuenta con una alta capacidad de eliminación de diversos compuestos y la remoción de color por medio de este material es satisfactoria (Fulfillment et al., 2010). Aunado al hecho de que, mediante el proceso de regeneración, se pueden desocupar áreas, usadas en procesos previos de adsorción (P. et al., 2011).

Lo anterior expuesto, ha llevado a la realización de un gran número de estudios de adsorción con el propósito de disminuir el daño causado por estos efluentes textiles. Sin embargo, la mayoría de estas investigaciones están enfocadas en la remoción de colorantes.

Teniendo en cuenta que las características de las aguas residuales de este sector (aparte de colorantes) incluyen una cantidad variable de sustancias, se hace necesario investigar de qué manera funciona el proceso de adsorción para el tratamiento de una descarga real.

Po tal motivo, el presente estudio pretende abordar el tratamiento de una descarga real del teñido textil, mediante el proceso de adsorción con carbón activado granular, aunado al empleo del método de regeneración química del carbón saturado para observar la factibilidad de reutilización de este material.

1.3 Hipótesis

Mediante la variación de parámetros como en el caso del pH y la temperatura los requerimientos de adsorbente y el tiempo de reacción para alcanzar buenas remociones de contaminantes logran disminuirse en gran medida, además mediante la regeneración química, se puede volver a incorporar el adsorbente al proceso adsortivo.

CAPÍTULO 2

Objetivos

- **2.1 Objetivo General**
- **2.2 Objetivos Específicos**

2.1 Objetivo general

Evaluar la eficiencia del proceso de adsorción con dos tipos de carbón activado granular (CAG de madera y CAG de cáscara de coco) para el tratamiento de una muestra de agua residual de la industria del teñido textil, variando parámetros y condiciones de operación, además de determinar las eficiencias del proceso de adsorción bajo condiciones de regeneración química del CAG después del tratamiento de adsorción (saturado).

2.2 Objetivos específicos

- Determinar las características del agua residual textil para conocer las condiciones previas a su tratamiento y así medir la eficiencia del tratamiento por adsorción.
- Determinar las mejores condiciones de operación del proceso de adsorción en función de la remoción de los parámetros de DQO y color espectrofotométrico, para dos tipos de CAG (madera y cáscara de coco), variando dos parámetros de operación (pH y temperatura) y dos condiciones de operación (tiempo de reacción y cantidad de adsorbente).
- Valorar la eficiencia del proceso de adsorción, después de la regeneración química con dos agentes H_3PO_4 y KOH , mediante el análisis de remoción de los parámetros de contaminación mencionados, aplicando las condiciones de operación con los mejores resultados.

CAPÍTULO 3

Marco Teórico y Antecedentes

- **3.1 Productos textiles en el mundo**
- **3.2 Breve historia del teñido textil e inserción de colorantes sintéticos en el proceso**
- **3.3 Proceso del teñido textil**
- **3.4 Función de los subprocesos en el teñido textil y sustancias usadas en cada uno de ellos**
- **3.5 Calidad del agua residual del teñido textil**
- **3.6 Peligro por descargas de agua residual del teñido textil**
- **3.7 Tecnologías de tratamiento para aguas residuales del teñido textil**
- **3.8 Adsorción**
- **3.9 Los materiales adsorbentes**
- **3.10 Carbón activado**
- **3.11 Regeneración del carbón activo**
- **3.12 Antecedentes**

3.1 Productos textiles en el mundo

La explosión demográfica conlleva a la satisfacción de necesidades básicas, así como de productos y servicios que el ser humano usa en la vida diaria.

Uno de estos productos de uso cotidiano son los textiles (telas, fibras, hilos y derivados de éstos). La industria textil ha crecido por cada vez mayor demanda de estos en el mundo. La Organización Mundial del Comercio (OMC, 2017), reporta que China es el principal productor y exportador de textiles en el mundo, le sigue la Unión Europea, después India, y en cuarto lugar Estados Unidos.

Referente a los principales consumidores de textiles, se encuentra en primer lugar la Unión Europea, luego Estados Unidos, en tercer lugar, China y posteriormente Vietnam. México se encuentra dentro de los 10 primeros países importadores de textiles a nivel mundial (OMC, 2017).

Esta gran cantidad de tejidos son sometidos a diversos procesos antes de llegar al consumidor. Uno de estos procesos es el de teñido, en donde se imparte el color y se confiere a las telas propiedades peculiares que resalten y les den durabilidad.

3.2 Breve historia del teñido textil e inserción de colorantes sintéticos en el proceso

El arte del teñido de la tela es conocido desde tiempos antiguos. Registros históricos revelan que los primeros colorantes eran de tipo natural principalmente a base de verduras, frutas, flores, rocas, insectos y peces. El proceso consistía en colocar el material colorante en una vasija con agua, meter los textiles en la vasija y mantener en calentamiento y agitación hasta la transferencia del color. Sin embargo, algunos de estos colorantes no presentaban buena fijación a las telas durante el lavado y exposición al sol (Kant, 2012b).

Es en 1856 cuando William Henry Perkin crea el primer tinte sintético, abriendo un parteaguas entre los colorantes naturales y los artificiales, principalmente por la reducción en el tiempo de producción del colorante, la amplia disponibilidad y la gran gamma de colorantes que se logran sintetizar; además de que estos son más

vivos (como se observa en la Figura 1) y perduran ante la luz solar, detergentes, y demás condiciones ambientales (Horsfall R S Lawrie, 1956).



Figura 1. a) Tela coloreada con colorante natural; b) Tela coloreada con colorante sintético. Fuente: (FAIIA, n.d.)

No obstante, esta capacidad de resistencia es una de las razones por las cuales dichos colorantes sean sumamente persistentes en el tratamiento de descargas del teñido textil (Lu et al., 2010).

Sin embargo, el color es solo uno de los parámetros de contaminación en estos efluentes. Para exponer de manera más general el porqué de la problemática en el tratamiento de las descargas industriales de este sector es necesario mencionar el proceso propio de dicha industria.

3.3 Proceso del teñido textil

La tecnología moderna de teñido consiste en un proceso seleccionado en función de la naturaleza de la fibra, las propiedades de los tintes (estructura química, disponibilidad comercial, propiedades de fijación, etc.) y las consideraciones económicas.

Básicamente los pasos en el proceso de teñido son tres: preparación, teñido y acabado.

- En la preparación, se eliminan las impurezas de las telas para prepararlas para el teñido. Los subprocesos que se encuentran en la fase de preparación son: desencolado, lavado, blanqueado y mercerización.
- El proceso de teñido es la aplicación de color a las telas usando diferentes tipos de tinte y normalmente a elevadas temperaturas y presiones.
- En el proceso de acabado, se añaden componentes químicos que buscan la mejora de la calidad de la tela en función de su destino.

3.4 Función de los subprocesos en el teñido textil y sustancias usadas en cada uno de ellos

Desencolado: Se elimina el almidón de la tela, ya que este obstaculiza la difusión de la molécula colorante en el tejido, para este fin se utiliza: hidrólisis enzimática, ácida u oxidación con peróxido de hidrógeno; que convierten el almidón en simples productos solubles en agua (Fu et al., 2014). Según Magdum et al., (2013); el efluente de esta unidad, tiene una demanda de oxígeno más biológica (DBO entre 300-450 ppm) y pH entre 4-5, lo que le confiere características que la hacen fuera de uso.

Lavado: Después de deshacerse del almidón quedan pequeños residuos de este y de los agentes que lo remueven, es por eso que se lleva a cabo una limpieza de estos residuos, se usan jabones, surfactantes, aceites.

Blanqueado: Para la obtención de colores brillantes es necesario, remover el color natural de la tela, para lo cual se usan agentes blanqueadores. Antes se usaba hipoclorito de sodio, ahora se usa peróxido de hidrógeno y ácido peracético (Vigo, n.d.).

Mercerización: Se lleva a cabo para dar brillo y facilitar la absorción del colorante, se hace tratando el tejido de algodón con alta concentración de hidróxido de sodio (aprox. 18% - 24% en peso). El exceso de sosa se elimina mediante lavado.

Teñido e impresión: En la unidad de teñido se imparte el color a las telas; los grupos cromóforos como azo, carbonilo, nitro, grupos quinoides o los de los grupos

auxocromo como amina, carboxilo, sulfonato e hidroxilo son los responsables del color (Waring & Hallas, 1990). Los grupos azo y antraquinona son los más importantes, estos cromóforos causan contaminación y debido a estos, los niveles de color en las aguas residuales son inaceptables (Waring & Hallas, 1990).

Según Ratthore et al., (2014), el efluente de impresión, contiene componentes similares a los de la unidad de teñido, ya que las reacciones son similares, la diferencia consiste en que en la operación de teñido el colorante está en solución, mientras que en la impresión se usa una pasta.

Acabado: La tela es sometida a diversos procesos de acabado, para mejorar las propiedades definitivas del tejido, como el ablandamiento, impermeabilización, protección UV, antibacteriano; este proceso también contribuye a la contaminación del agua, ya que se usan resinas y compuestos clorados, entre otros.

En la Tabla 1 se muestran los contaminantes específicos usados en una industria de teñido textil, para cada subproceso (Allègre et al., 2006)

Tabla 1. Contaminantes específicos en las operaciones de teñido en una industria textil. Fuente: (Wang et al., 2011)

Proceso	Compuestos
Desencolado	Enzimas, almidón, amonio, ceras
Limpieza	Desinfectantes e insecticidas, surfactantes, jabones, pectina, aceites, solventes, enzimas.
Blanqueado	H ₂ O ₂ , alto pH
Mercerización	NaOH, alto pH
Teñido	Color, metales, sales, surfactantes, asistentes orgánicos, sulfito, acidez/alcalinidad, formaldehído.
Impresión	Urea, solventes, color, metales
Terminado	Resinas, compuestos clorados, acetato, solventes.

3.5 Calidad del agua residual del teñido textil

Como se ha podido observar en el aparatado anterior, hay una gran cantidad de sustancias usadas en el proceso de tinción textil. La presencia de estas, provoca que las descargas tengan características particulares como son; niveles altos de pH, color, DQO, DBO, sólidos disueltos y elevadas temperaturas por los requerimientos de teñido(Ratthore et al.,2014).

3.5.1 pH

Los valores altos de este parámetro son causados principalmente en los procesos de:

- blanqueado por el uso de hipoclorito de sodio y silicato de sodio
- mercerización por la gran cantidad de hidróxido de sodio usada (mayor causante de pH alto en aguas residuales del teñido textil)
- teñido por el uso de sales, que influyen en la atracción-repulsión entre la fibra y el colorante; funcionando como fijador.

3.5.2 Color

Solo el 80% del total del colorante usado en el teñido es aprovechado, el 20% restante se pierde en el desagüe(Kant, 2012b).

3.5.3 DQO y DBO

Las lecturas elevadas de estos parámetros se deben a la gran cantidad de sustancias susceptibles a ser oxidadas química y biológicamente (Esteve et al., 2017).

3.5.4 Sólidos disueltos

Este parámetro se relaciona con la concentración de sales disueltas, como se ha visto, la cantidad de sales usadas en el proceso de teñido es considerable.

3.5.5 Elevadas temperaturas

Las temperaturas a las cuales opera una industria del teñido textil, están en el rango de 60°C y 80°C (Mazumder, 2011).

3.6 Peligro por descargas de agua residual del teñido textil

Como se ha mostrado en los apartados anteriores, la cantidad de sustancias nocivas empleadas en el proceso de teñido hacen de este una de las etapas más contaminantes de la producción textil. Esto repercute directamente en la calidad de sus efluentes propiciando daños y efectos perjudiciales que afectan de forma directa o indirecta a la salud humana y al ambiente.

Uno de los principales efectos se presenta cuando estos efluentes son descargados sin tratamiento a los ríos y demás recursos hídricos, donde la turbiedad del agua (asociada a los colorantes), no permite la penetración de los rayos solares (Figura 3.2), necesarios para que se lleve a cabo el proceso de la fotosíntesis. Esto interfiere con el mecanismo de transferencia de Oxígeno Disuelto (Turhan et al., 2013). La disminución de Oxígeno Disuelto es el efecto más serio de las aguas residuales textiles, debido a que es esencial para las formas de vida marinas. De igual manera, esto disminuye la capacidad de auto purificación del agua (Kant, 2012). Consecuentemente los cuerpos acuáticos receptores presentan mala apariencia, y mal olor (condiciones anóxicas).



Figura 2. Descarga residual del proceso de teñido textil. Fuente (Moda, 2017)

Además, cuando este efluente es descargado en los campos, obstruye los poros del suelo, endurece su textura y dificulta la penetración de las raíces; lo que resulta en una pérdida de productividad (Ratthore et al., 2014)

Cuando estas descargas pasan por las tuberías, pueden existir incrustación o corrosión, lo que incrementa los costos de mantenimiento (Bhatt & Rani, 2013).

Las sustancias con tendencia a evaporarse, llegan a la atmósfera, se combinan con el aire que respiramos y se absorben a través de la piel, aparecen como reacciones alérgicas, causando daño en niños, incluso antes de nacimiento (Center, 2005).

Por tal motivo, se hace necesario tratar el agua de origen industrial textil, para minimizar los daños ambientales que traen consigo.

3.7 Tecnologías de tratamiento para aguas residuales del teñido textil

Hoy en día existen diversas formas de tratar los efluentes de la industria textil. Holkar et al., (2016), llevó a cabo un estudio en donde se muestra una recopilación con una gran variedad de tratamientos para efluentes textiles, que van desde tratamientos biológicos, hasta de membrana. Al parecer, este estudio está basado en uno muy similar que realizó, Wang et al. (2011), donde de igual manera se recorren las tecnologías existentes.

Básicamente las tecnologías son clasificadas como se observa en la Tabla 2.

Todas estas tecnologías han sido estudiadas y cada una de ellas tiene ventajas y desventajas. Sin embargo, factores como la fácil operación, tiempos relativamente cortos de reacción, buenas capacidades de remoción de contaminantes, así como los costos de inversión y mantenimiento; deben ser considerados para elegir la alternativa más adecuada.

Es así que el tratamiento de aguas residuales del teñido textil mediante el proceso de adsorción, ofrece una opción atractiva para disminuir los daños que estas descargas representan.

Tabla 2. Tecnologías de tratamiento para agua residual del teñido textil. Fuente (Holkar et al., 2016)

Tecnología de tratamiento	Métodos / Aplicación en A.R del teñido textil
<p>Procesos de oxidación El objetivo final es la mineralización de todas las especies oxidativas a dióxido de carbono y agua (Holkar et al., 2016).</p>	<p>Cloro Los colorantes solubles en agua son fácilmente decolorados con hipoclorito, en contraparte, los colorantes no solubles en agua son más resistentes.</p>
	<p>Fenton En presencia de moléculas de colorante insaturadas, la reacción elimina el color. Es adecuado para colorantes ácidos, reactivos y directos (Khouni et al.,2011).</p>
	<p>Ozonación El ozono (O₃) es un agente oxidante muy potente, haciéndolo un tratamiento satisfactorio en la remoción de contaminantes de la tinción textil (S. et al.,2010).</p>
<p>Procesos biológicos La biomasa es capaz de absorber el color gracias a la estructura en su pared celular: contiene diferentes grupos funcionales que crean fuerzas atractivas con el grupo de colorantes azoicos.</p>	<p>Aerobios/ Anaerobios El tratamiento anaeróbico es un proceso eficaz para tratar aguas con altos niveles de color y de DQO, la biomasa anaeróbica resiste una alta concentración de colorante con un breve tiempo de retención. Es necesario, sin embargo, una segunda etapa aeróbica donde se eliminan el colorante aromático y el resto de colorante resistente (J. et al., 2011).</p>
<p>Procesos físicos El tratamiento físico ha sido ampliamente utilizado en el tratamiento de aguas residuales textiles, ya que tiene una alta eliminación de compuestos de cromo y sustancias suspendidas (Wang et al., 2011).</p>	<p>Filtración Una de las aplicaciones de la filtración en la industria textil, es para el reciclaje de colorantes textiles hidrolizados, esto a su vez disminuye los niveles de DQO y DBO del efluente (Chollom et al, 2015).</p>
	<p>Coagulación-floculación El tratamiento de coagulación-floculación se utiliza con éxito para eliminar tintes sulfurosos, dispersos y reactivos, presenta baja capacidad para formar flóculos con las otras categorías de colorantes. (Yeap et al., 2014) .</p>
	<p>Adsorción La adsorción ha cobrado valor debido a las buenas eficiencias de remoción de contaminantes de las aguas residuales del teñido textil (Khorramfar et al.,2011).</p>

3.8 Adsorción

3.8.1 Principio

El fenómeno de concentración de un fluido sobre la superficie de un sólido o líquido se nombra adsorción; el fluido retenido sobre la superficie es nombrado adsorbato y, al elemento que ejerce la acción de retención se le denomina adsorbente, estos se caracterizan por tener una alta superficie específica y por su afinidad química frente al medio en el que se van a utilizar (Niño & Ortiz, 2008).

3.8.2 Tipos de adsorción

Adsorción por intercambio. En este proceso el soluto y el adsorbente se atraen por fuerzas electrostáticas. Dicho de otra manera, los iones del soluto se concentran en la superficie del adsorbente, que se halla cargado eléctricamente con signo contrario a los iones del soluto. Si tenemos dos adsorbatos iónicos iguales en varios factores, pero uno con mayor carga que otro, el de mayor carga será el que se adsorbido. Para adsorbatos con igual carga, el tamaño molecular es el que determina cuál será adsorbido (Simate et al., 2016).

Adsorción por fuerzas de Van der Waals. También llamada adsorción física o fisisorción. En este tipo de adsorción, el adsorbato no está fijo en la superficie del adsorbente, sino que tiene movilidad en la interfase. Ejemplo de este tipo de adsorción es el de la mayoría de las sustancias orgánicas en agua con carbón activado. En este tipo de adsorción el adsorbato conserva su naturaleza química (Simate et al., 2016).

Adsorción química. Sucede cuando hay interacción química entre adsorbato y adsorbente. También llamada quimisorción. La fuerza de la interacción entre adsorbato y adsorbente es fuerte, casi como un enlace químico. En este tipo de adsorción el adsorbato sufre una transformación, más o menos intensa en su naturaleza química (Simate et al., 2016).

La mayoría de los fenómenos de adsorción son combinaciones de estos tres tipos de adsorción, y muchas veces resulta difícil distinguir la fisisorción de la quimisorción.

3.8.3 Factores que afectan la adsorción física

Con base a lo planteado por Ures et al., (2005), los factores que influyen en la capacidad de adsorción de un compuesto en carbón activado son:

- Área superficial del adsorbente

Entre más poroso sea el adsorbente mayor será la capacidad de adsorción por unidad de peso de adsorbente.

- Características fisicoquímicas del adsorbato

Un compuesto es adsorbido con mayor facilidad conforme incrementa su peso molecular y el número de grupos funcionales que este posea. Además, la alta solubilidad del soluto implica que los enlaces soluto-disolvente son más fuertes que las fuerzas de atracción entre el soluto y el adsorbente, lo cual disminuye su capacidad de adsorción.

- Polaridad

Un soluto polar es más fácilmente adsorbido por un adsorbente polar, al igual que un adsorbente apolar lo hace con un soluto apolar. En el caso, del carbón activado, tiene preferencia por adsorber mejor las moléculas apolares.

Las constantes de disociación de los ácidos y bases débiles también influyen en la capacidad de adsorción, resultando mejor adsorbidas las formas moleculares frente a las iónicas.

Las cadenas ramificadas tienen mayor posibilidad de ser adsorbidas frente a las cadenas simples. Y entre mayor longitud de la misma, se aumenta la capacidad de adsorción.

- pH

La adsorción incrementa a condiciones de pH acidas con carbón activado en soluciones con contaminantes orgánicos.

- Temperatura

Ante un decremento de la temperatura, el alcance de la adsorción puede incrementar debido a la naturaleza exotérmica del fenómeno, no obstante, al aumentar la temperatura, también provoca una mayor adsorción, dado que se eleva el grado de difusión del soluto en fase líquida al área superficial del adsorbente.

- Porosidad del adsorbente

La cantidad de poros del adsorbente, su forma y su dimensión, es decir, la estructura de poro, delimita la capacidad y la velocidad del proceso de adsorción.

- Volumen de poros

Volumen de los poros medido por un determinado método.

- Tamaño de poro

Distancia entre dos paredes opuestas del poro.

- Características químicas de la superficie

La heterogeneidad de la superficie del carbón activado coadyuva de manera significativa al proceso de adsorción. Los grupos oxígeno heterogéneos presentes en la superficie disminuyen la capacidad del fenómeno, mientras los óxidos consistentes en grupos carbonilo mejoran la afinidad para adsorber solutos aromáticos. El método de activación al que fue sometido el carbón activado también influye en su capacidad de adsorción, aquellos resultantes del método térmico, poseen mayor capacidad frente a los activados de manera química (Ures et al., 2015).

3.8.4 Isotermas de adsorción

Al hacer reaccionar una cantidad de adsorbente (como el carbón activado) con un volumen determinado de solución que contenga un soluto adsorbible, el fenómeno de adsorción sucede hasta llegar al equilibrio. Dicho equilibrio se caracteriza por la concentración de soluto en el adsorbente (q) y la concentración de soluto final en el líquido (C_e). Los valores de q y C_e dependerán de la concentración inicial del soluto en la solución, el volumen de solución y masa de adsorbente utilizada. Dichos valores (q y C_e) pueden ser ajustados a una o más ecuaciones estándar conocidas como isothermas de adsorción, en donde la relación entre q y C_e se expresa de manera matemática (Cooney, 1999)

Por lo anterior, la ecuación de "isoterma" de adsorción se trata de una expresión matemática que describe la relación entre la cantidad de soluto adsorbido y la concentración del soluto en fase líquida o gaseosa, a temperatura constante (Cooney, 1999).

De acuerdo al libro Adsorption design for wastewater treatment de Cooney (1999), las ecuaciones de isothermas más comunes son las presentadas a continuación:

3.8.4.1 Isotherma de Langmuir

Al poner en contacto carbón activado con una solución acuosa y permitir que se alcance el estado de equilibrio del sistema, la velocidad de adsorción de las moléculas en la superficie del carbón es igual a la velocidad a la de desorción de dichas moléculas.

La ecuación de Langmuir implica los siguientes supuestos: la adsorción lleva a cabo en "sitios" específicos localizados en la superficie, cada "sitio" solo puede unirse a una molécula de la especie adsorbente, se contempla la misma energía de adsorción para todos los sitios, y se supone que no existen fuerzas de interacción entre moléculas adsorbidas adyacentes.

Debido a que el número de "sitios" por unidad de peso del adsorbente está fijado, la adsorción sólo puede realizarse hasta que cada sitio esté ocupado. Lo que corresponde a la condición de una capa monomolecular de la superficie del

adsorbente completamente cubierta, por lo tanto, se supone que no se produce la llamada adsorción multicapa.

La tasa de adsorción es proporcional a la concentración del soluto en el fluido (C_e) y a la fracción de la superficie de carbón que está libre ($1-\Theta$), donde Θ = la fracción de la superficie cubierta.

$$\text{Tasa de adsorción} = k C_e (1 - \Theta)$$

Donde k es una constante y tiene el mismo valor para todos los sitios. Y al tratarse de una sola capa monomolecular, la tasa de adsorción es proporcional a $(1-\Theta)$.

La tasa de desorción se considera proporcional a la cantidad de soluto en la superficie.

$$\text{Tasa de desorción} = k' \Theta$$

Donde k' es otra constante. Igualando las ecuaciones:

$$k C_e (1 - \Theta) = k' \Theta$$

O también se expresa como:

$$\Theta = \frac{k C_e}{(k' + k C_e)} = \frac{b C_e}{(1 + b C_e)}$$

Donde $b = k/k'$

Es preferible utilizar el término de cantidad q , la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de carbono, en lugar de Θ . Por lo tanto,

$$q = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e}$$

O a su vez,

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} = \frac{1}{b q_m C_e}$$

Donde q_m es otra constante, y es el máximo valor al que q tiende cuando C_e se hace grande. De forma física, q_m representa la concentración de las especies adsorbidas en la superficie cuando se cubre completamente una capa monomolecular.

Las constantes b y q_m pueden ser determinadas mediante datos experimentales de q y C_e (Cooney, 1999).

3.8.4.2 Isoterma de Freundlich

Este modelo no impone exigencia alguna en que la cobertura del adsorbente debe aproximarse a un valor constante relativo a una capa monomolecular completa cuando C_e (la concentración de soluto final en el líquido) se hace grande.

La distribución de la energía en los "sitios" de adsorción es esencialmente de tipo exponencial, en lugar del tipo uniforme asumido por el modelo de Langmuir. Lo anterior significa que algunos "sitios" son altamente energéticos y se enlazan fuertemente con el soluto adsorbido, mientras que otros son mucho menos energéticos y se unen al soluto adsorbido débilmente.

Las tasas de adsorción y desorción fluctúan de acuerdo a la fuerza o la energía que posean los "sitios". En consecuencia, se abre la posibilidad de contar con más de una capa monomolecular de cobertura en la superficie del adsorbente, es decir, se produce una adsorción en multicapa (Gruyter, 2018).

En general, la ecuación de Freundlich tiene una tendencia a ajustar los datos de adsorción de soluciones líquidas, mientras que la ecuación de Langmuir la mayoría de las veces ajusta mejor los datos de adsorción de gases en sólidos.

La ecuación de adsorción de Freundlich se presenta a continuación:

$$q = K C_e^{1/n}$$

Donde n es una constante usualmente mayor de 1.

Además, esta ecuación en el campo de la ingeniería civil se escribe:

$$\frac{x}{M} = K C e^{1/n}$$

Si se toman los logaritmos base 10 a ambos lados de las ecuaciones anteriores, se obtiene:

$$\log q = \frac{1}{n} \log C e + \log K$$

O a su vez:

$$\log \frac{x}{M} = \frac{1}{n} \log C e + \log K$$

3.9 Los materiales adsorbentes

Los materiales sólidos empleados como adsorbentes son productos naturales o sintéticos. En cualquier caso, el proceso de fabricación ha de asegurar un gran desarrollo superficial mediante una elevada porosidad. En la Figura 3 se muestran los principales adsorbentes comerciales.

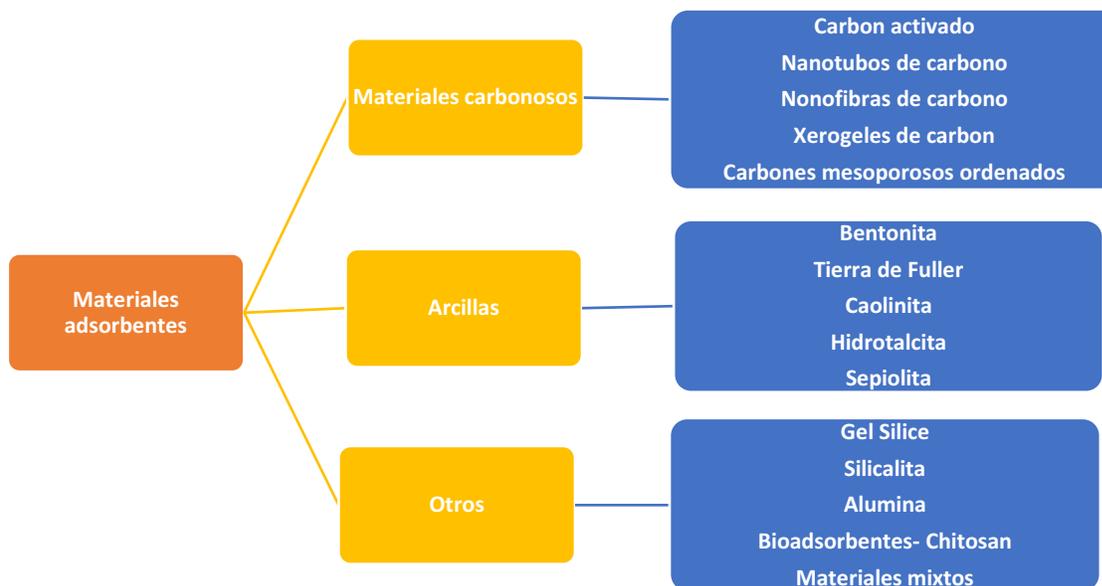


Figura 3. Materiales adsorbentes. Fuente: (Asenjo, 2014)

Los adsorbentes industriales y los carbones activados de buena calidad pueden llegar a tener entre 1.000 y 1.500 m²/g.

Otras características importantes que debe reunir un buen adsorbente son las siguientes:

- Alta capacidad de adsorción. La relación de equilibrio entre las fases influye en la eficacia con que se alcanza la capacidad final y, en muchos casos, controla la capacidad real del soluto.

Los mecanismos de unión son muy complejos y no se han determinado con precisión aún, no se dispone de una norma satisfactoria mediante la cual puedan preverse, a priori las afinidades relativas entre un material poroso y una sustancia.

- Propiedades físicas y tamaño de partícula adecuados para garantizar la necesaria resistencia mecánica y facilidad de manejo, produciendo la menor pérdida de carga posible tanto en lechos fijos como en los móviles o fluidizados.
- Coste bajo, tanto de la materia prima como del proceso de fabricación.
- Fácil regeneración; por desorción, especialmente en el caso de los procesos continuos.

3.10 Carbón activado

El carbón activado es un término general que denomina a toda una gama de productos derivados de materiales carbonosos. Es un material que tiene un área superficial excepcionalmente alta.

El nombre de carbón activado se aplica a una serie de carbones porosos preparados artificialmente a través de un proceso de carbonización, para que exhiban un elevado grado de porosidad y una alta superficie interna.

Es un producto obtenido a partir del carbón amorfo, el cual se ha sometido a un tratamiento de activación con el fin de incrementar su área superficial hasta 300

veces debido a la formación de poros internos, pudiendo alcanzarse áreas de 1200 -1500 m²/g de carbón.

Por todo ello, cuando se desea remover una impureza orgánica que causa color, olor o sabor indeseable, normalmente la adsorción con carbón activado suele ser la técnica más económica y sencilla.

La diferencia fundamental entre uno y otro tipo de carbón radica en la estructura, o arreglo de sus átomos. En el caso del carbón activo, éstos se encuentran combinados en forma de placas graníticas. Las placas están separadas y tienen distintas orientaciones, por lo que existen espacios entre ellas, a los que se les denominan poros, que brindan al carbón activo su principal característica: una gran área superficial, y por lo tanto, una alta capacidad adsorbente. El área de la mayoría de los carbones activados comerciales está entre 500 – 1500 m²/g.

De acuerdo con la terminología de la IUPAC, los poros cuyo tamaño no excede de 2 nm son llamados microporos, que son donde ocurre el fenómeno de adsorción en mayor medida, los que exceden de 50 nm son llamados macroporos, éstos juegan un papel importante en el transporte del adsorbato a través de los mesoporos hasta los microporos, los mesoporos son de tamaño intermedio a los valores mencionados (entre 2 y 50 nm). El volumen de los microporos es en general mayor de 0.2 cm³/g pudiendo alcanzar elevados valores de área de superficie específica interna (Ramírez, 2009).

Dos de las características fundamentales en las que se basan las aplicaciones del carbón activado: elevada capacidad de eliminación de sustancias y baja selectividad de retención.

La elevada capacidad de eliminación de sustancias se debe a la alta superficie interna que posee, si bien porosidad y distribución de tamaño de poros juegan un papel importante. En general, los microporos le confieren la elevada superficie y capacidad de retención, mientras que los mesoporos y macroporos son necesarios para retener moléculas de gran tamaño, como pueden ser colorantes o coloides, y

favorecer el acceso y la rápida difusión de las moléculas a la superficie interna del sólido.

Por otra parte, el carbón activado tiene escasa especificidad ante un proceso de retención, es un adsorbente “universal”.

No obstante, por su naturaleza apolar y por el tipo de fuerzas implicadas en el proceso de adsorción, retendrá preferentemente moléculas apolares y de alto volumen molecular (hidrocarburos, fenoles, colorantes...), mientras que sustancias como nitrógeno, oxígeno y agua prácticamente no son retenidas por el carbón a temperatura ambiente. De ahí que más de 190,000 toneladas al año (de las 375,000 producidas) se destinen a la eliminación de contaminantes procedentes de sectores muy variados, tanto en fase gas (sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, vapores de gasolinas...) como líquida (aguas potables, industriales y residuales, tintorerías...)(Ramirez, 2009).

Las propiedades adsorbentes de un carbón activado no dependen únicamente de la superficie y la porosidad. En particular, las sustancias polares se retienen débilmente sobre la superficie (apolar) del carbón. En estos casos, la fijación al carbono de “heteroátomos”, principalmente oxígeno e hidrógeno, formando estructuras o grupos funcionales tipo ácido carboxílico, lactosas, carbonilo, etc., elevan la afinidad de las sustancias polares por la superficie del adsorbente y pueden imprimir un carácter ácido-base al carbón.

3.10.1 Importancia de la química superficial de los carbones activados

La superficie de los carbones puede encontrarse combinada en mayor o menor proporción con otros átomos distintos al carbono (heteroátomos), dando lugar a diferentes grupos superficiales (Figura 4).

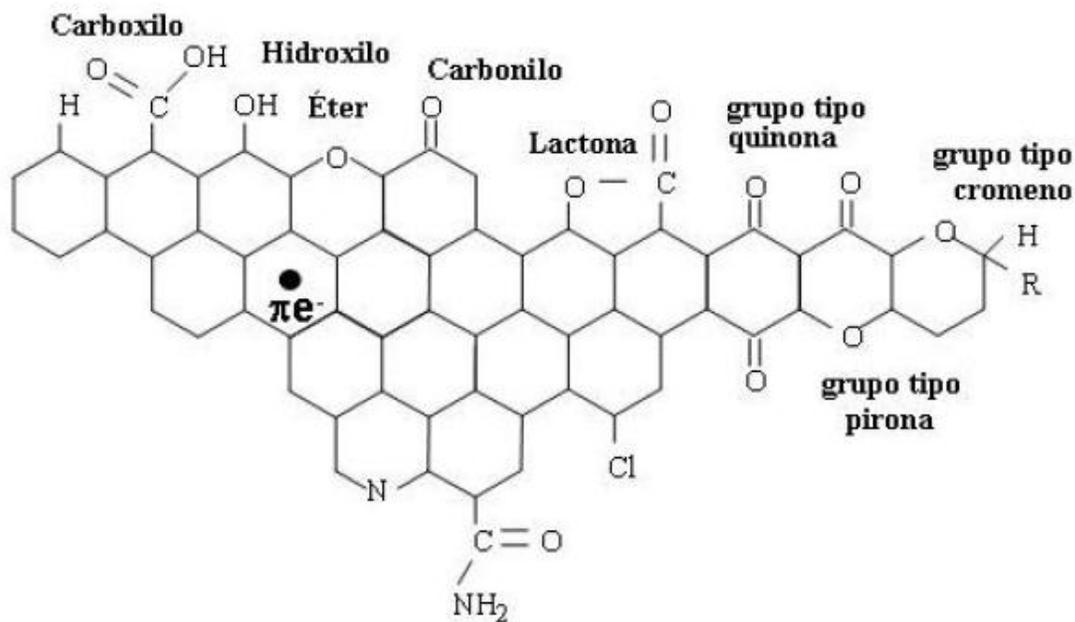


Figura 4. Grupos funcionales en la superficie del carbón activado. Fuente: (Ramirez, 2009)

Por ejemplo, todos los carbonos presentan en principio un carácter hidrófobo, no obstante, podemos disminuir este carácter hidrófobo adicionando grupos superficiales polares.

Esto puede conseguirse por oxidación con algún tipo de agente oxidante. Los grupos oxigenados dan lugar a centros primarios de adsorción de moléculas de agua que a su vez adsorberán nuevas moléculas por formación de puentes de hidrógeno. De esta forma se aumenta el carácter hidrófilo y la “mojabilidad” de los carbonos.

3.10.2 Elaboración de carbón activo

Para la elaboración de carbón activado se parte de materiales tales como las cortezas de almendros, nogales o palmeras, otras maderas y carbón mineral.

El carbón amorfo susceptible de activación puede ser vegetal o mineral:

Carbonos minerales:

- Antracitas
- Hulla bituminosa

- Lignito
- Turba

Carbones vegetales:

- Madera (Pino, Acacia)
- Residuos de madera
- Cáscara de coco
- Bagazo
- Huesos de frutas

En la Tabla 3.3 se muestran las principales materias primas y tecnologías de activación utilizados en la producción, así como la dureza y el tamaño de poro de los productos obtenidos.

Tabla 3. Materias primas, tecnologías de activación, dureza y tamaño de poro de distintos tipos de carbón activado Fuente: (Ramirez, 2009)

MATERIA PRIMA	ACTIVACIÓN	DUREZA O RESISTENCIA A LA ABRASIÓN	TAMAÑO DE POROS
MADERA DE PINO	DESHIDRATACIÓN QUÍMICA ¹	30-50	MACROPOROSO
MADERA DE PINO	TÉRMICA ²	40-60	MESOPOROSO
CARBÓN MINERAL BITUMINOSO	TÉRMICA ²	70-80	MESOPOROSO
CONCHA DE COCO	TÉRMICA ²	90-99	MICROPOROSO

3.11 Regeneración del carbón activo

La viabilidad económica de la aplicación del carbón activado depende de la existencia de un medio eficaz para su regeneración y recuperación, una vez agotada su capacidad de adsorción. El carbón activo granular se regenera fácilmente por oxidación de la materia orgánica y su posterior eliminación de la superficie del carbón en un horno. En este proceso se destruye parte del carbón, entre un 5 y un 10%, y es necesario reemplazarlo por carbón nuevo o virgen. Es conveniente

aclarar que la capacidad de adsorción del carbón regenerado es ligeramente inferior a la del carbón virgen.

3.11.1 Proceso

La activación química se basa en la deshidratación mediante sustancias químicas y a una temperatura media (400 – 600°C). Ésta depende de la sustancia química a utilizar para activar el carbón.

En este tipo de activación el precursor se hace reaccionar con un agente químico activante. En este caso la activación suele tener lugar en una única etapa a temperaturas que pueden variar entre 450 y 900°C. No obstante, es necesaria una etapa posterior de lavado del carbón activado para eliminar los restos del agente activante.

Existen numerosos compuestos que pueden usarse como agentes activantes, sin embargo, los más usados industrialmente son el cloruro de zinc ($ZnCl_2$), el ácido fosfórico (H_3PO_4) y el hidróxido de potasio (KOH).

3.12 Antecedentes

La problemática de las aguas residuales contaminadas severamente como en el caso de las descargadas por la industria del teñido textil, ha incentivado los esfuerzos por disminuir los efectos que propician.

El conocimiento de las ventajas que exhibe la utilización de carbón activado (aporta buenas eficiencias en la remoción de contaminantes, ser de fácil operación, posibilidad de regeneración para reutilización del material y en general presentar bajos costos), ha llevado a la realización de diversos estudios, en donde se ha buscado obtener el máximo provecho de esta tecnología, mediante la variación de parámetros y condiciones de operación en el proceso.

En las siguientes líneas se hace una recopilación, con estudios de adsorción, los cuales sirvieron como base para la realización del presente.

3.12.1 Estudios de adsorción

1. Mahmoodi et al., 2011, hicieron una investigación observando la capacidad del carbón activado comercial para adsorber dos colorantes aniónicos de aguas residuales en sistemas simples y binarios (Azul Directo 78, y Rojo Directo 31), usándolos como modelos de tinte aniónico. La forma en la que ellos procedieron fue mediante la reacción de la solución de colorante (añadiendo sales de Na_2SO_4 , NaHCO_3 y NaCl para observar el efecto de estas en el proceso de adsorción) en un contenedor con agitación (modo batch), usando dosis de carbón activado en un intervalo de (0.1-0.6) g en jarras conteniendo 200 mL de la solución de colorante con una concentración 50 mg/L, registrando los cambios de absorbancia (previo centrifugación) a los (2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 25 y 30) min de contacto. Lo que ellos encontraron fue que el porcentaje de remoción de colorante incrementa al incrementar la dosis de adsorbente, obteniendo un valor óptimo de 0.2g/200 mL de solución. Además, reportaron al aumentar la concentración de colorante la capacidad de equilibrio decrece. Por otro lado ellos observaron que la presencia de sales disminuye la remoción de colorante (competencia por sitios de adsorción), reportando también que los datos experimentales se ajustan mejor a Isoterma de Langmuir.
2. Mahmoodi et al., 2011; investigaron la adsorción de tres colorantes Negro Acido 26, Verde Acido 25 y Azul Acido 7 mediante un carbón activado granular preparado y caracterizado por ellos. Usaron cantidades de adsorbente en el rango de (0.1g – 0.3g) para el Negro Acido 26 y un rango de (0.2g- 0.6g) para los otros dos colorantes. Añadieron sales de Na_2SO_4 , NaHCO_3 , NaCl y K_2CO_3 para observar el efecto de estas en el proceso de adsorción. Además, variaron el pH de la solución con H_2SO_4 y NaOH . También variaron la temperatura en un rango de 25°C – 65°C . Lo que obtuvieron fue que el efecto de la dosis es importante en la adsorción, ya que a mayores dosis se alcanzan mejores remociones de colorante en menos tiempo de reacción, además reportaron que la remoción de colorante decrece al aumentar la concentración del mismo, así como al tener presencia de

sales. Ellos observaron que la adsorción incrementa cuando el pH disminuye y la temperatura incrementa.

3. Jarusiripot, 2014; preparo un carbón activado granular a base de plantas para tratar dos colorantes Azul Reactivo 49 y Azul Reactivo 19; variando el pH de la solución de colorante. El reporto un decremento en la adsorción de colorante al aumentar el pH, teniendo mejores remociones con pH por debajo de 2. El tiempo de equilibrio es alrededor de las 15 horas, también encontró que a altas dosis de adsorbente el equilibrio de logra más rápidamente. Y referente a la concentración de colorante, reporto que a mayores concentraciones menores rendimientos.
4. Açıkyıldız et al., 2015; realizaron un estudio en donde adsorbieron el colorante Amarillo Ramazol Brillante con carbón activado comercial. Usaron 0.1g de adsorbente para tratar diferentes concentraciones de la solución de colorante (50 mg/L, 75mg/L, 100mg/L, 125mg/L, 150mg/L y 200mg/L), además variaron la temperatura en un rango de (25°C- 60°C) usando el pH natural de la muestra. Después del tiempo de reacción, separaron el sobrenadante mediante centrifugación, leyendo finalmente la absorbancia en la longitud de onda dominante. Ellos encontraron que al aumentar la cantidad de adsorbente aumenta la remoción de color, con un tiempo de equilibrio alcanzado en 1 hora, además reportaron que, al aumentar la temperatura, también aumenta la cantidad de colorante adsorbida. Sus resultados se ajustaron al modelo de Langmuir.
5. Regti et al., 2017; prepararon un carbón activado usando huesos de una fruta, para adsorber el colorante Amarillo Básico 28. Usaron cantidades de adsorbente en el rango de (0.2 g/L - 1 g/L), para 50 ml de la solución de colorante a varias concentraciones (40 mg/L-100 mg/L). Variaron las temperaturas en un rango de 30°C a 60°C, y el pH usando H₂SO₄ y NaOH (0.1M). Después del periodo de reacción se centrifugaron las muestras y se leyó la absorbancia en la longitud de onda predominante. Encontraron que la capacidad de adsorción, incrementa cuando lo hace el tiempo de contacto (obteniendo el equilibrio a los 30 min de reacción), la dosis de adsorbente

óptima fue de 0.2 g/L, además ellos reportaron que las remociones de color no cambian al variar el pH. Sus resultados se ajustan a la Isoterma de Langmuir.

3.12.2 Estudios de regeneración

1. Zhou et al., 2017; hicieron un estudio, en donde probaron la combinación de tratamiento con ácido sulfúrico y la regeneración térmica del carbón activado en polvo saturado con impurezas de color y pigmentos. Ellos investigaron el efecto de la temperatura de regeneración sobre los carbones activados en polvo gastados pretratados con la solución H_2SO_4 , además caracterizaron la estructura de porosidad y las propiedades de las muestras regeneradas por BET y métodos FTIR. Los resultados mostraron que el pretratamiento con H_2SO_4 hizo al carbón más propicio para la pirólisis. La temperatura de regeneración tuvo un efecto notable en el rendimiento del carbón regenerado, con un valor óptimo de 600 ° C para el carbón activado tratado con H_2SO_4 . Los resultados en la caracterización del carbón regenerado muestran eficiencias del orden de 90% para número de yodo y BET entre otros.
2. Lu et al., 2011; realizaron una investigación en la cual estudiaron la regeneración química de un carbón activado presaturado con dos colorantes diferentes por varios solventes orgánicos, agentes redox, ácidos y bases usando experimentos por lotes y columnas. Ellos reportaron que, de la prueba de desorción del lote, 60% de acetona en agua y 40% de isopropanol en agua resultaron ser los regenerantes óptimos para los colorantes rojo y amarillo respectivamente. Además, convinieron en que una temperatura de desorción más alta podría mejorar las eficiencias de desorción del colorante usando acetona e isopropanol. Referente a la prueba en columna, se obtuvo que la capacidad de adsorción de lecho de carbón disminuyó drásticamente, pero pareció estabilizarse después de 3 repetidos ciclos de adsorción / desorción.

CAPÍTULO 4

Metodología

- **4.1 Muestreo del agua residual de teñido textil**
- **4.2 Caracterización de la muestra de agua residual textil**
- **4.3 Caracterización del carbón activado granular**
- **4.4 Pruebas de adsorción para el tratamiento de un agua residual del teñido textil**
- **4.5 Pruebas de regeneración del CAG saturado**
- **4.6 Pruebas con 0.5g, 1g, 2g, 3g y 4g de CAG de madera**

La metodología experimental de la presente investigación, se llevó a cabo en 3 etapas que se muestran en la Figura 5:

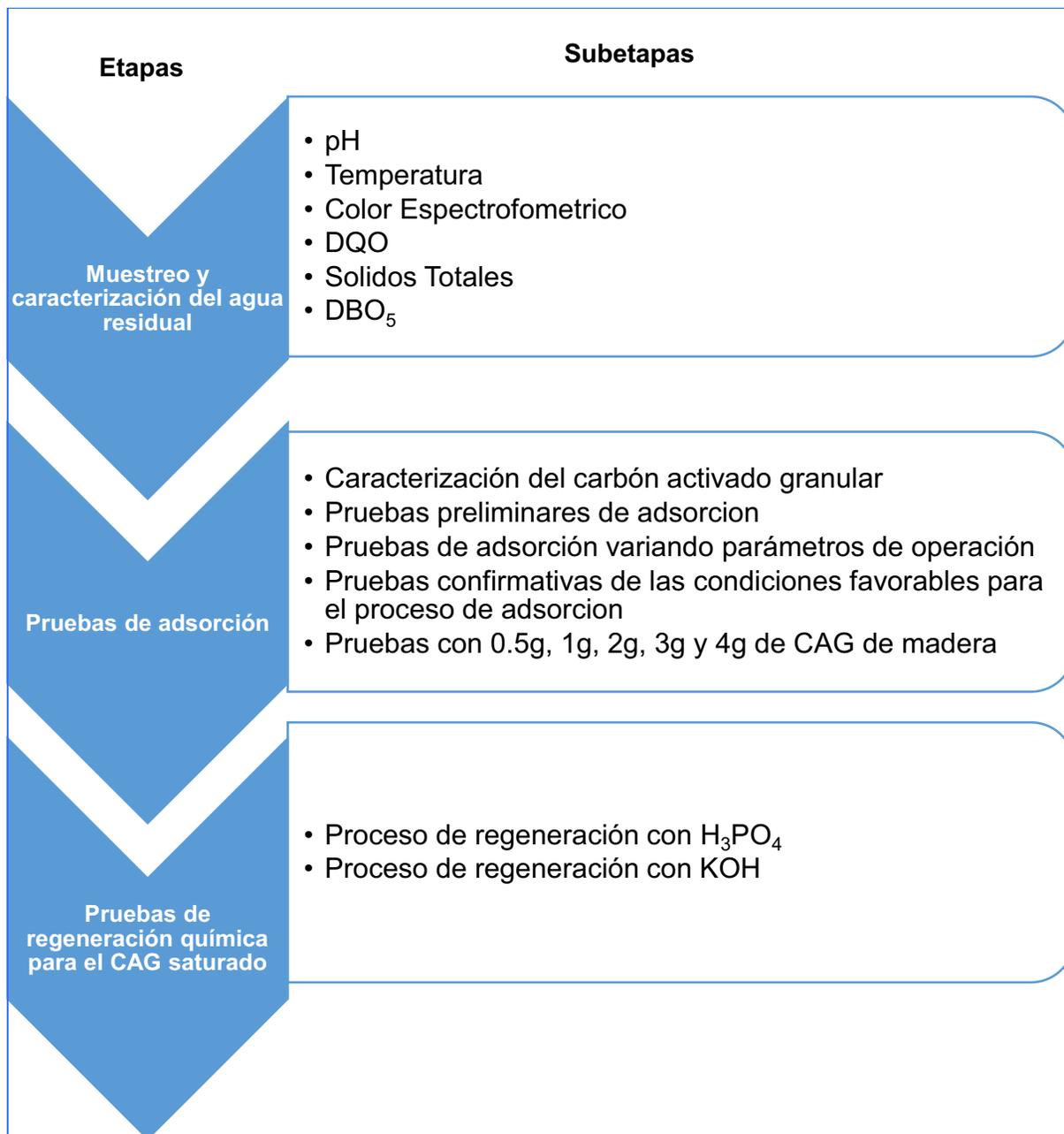


Figura 5. Etapas y subetapas en el desarrollo del presente estudio

4.1 Muestreo del agua residual de teñido textil

Para la realización de las pruebas de tratamiento en el presente estudio, fue necesaria la obtención de suficiente agua residual del teñido textil. Para lo cual, se hizo un muestreo en una industria que se dedica a la tinción de telas, esta industria se encuentra ubicada al sur de la Ciudad de México.

El agua residual fue tomada directamente de la descarga al drenaje y fue almacenada en bidones de 20L para su resguardo en refrigeración.

4.2 Caracterización de la muestra de agua residual textil

Con la intención de conocer la calidad de la muestra de agua residual muestreada y así determinar la eficiencia del tratamiento por el método de adsorción, se hizo una caracterización de ésta, midiendo los principales parámetros de contaminación (pH, temperatura, color espectrofotométrico, DQO, Sólidos Totales y DBO₅).

4.2.1 pH

Se llevó a cabo la medición de pH del ART, bajo las indicaciones establecidas en la Norma Mexicana NMX-AA-008-SCFI-2011. Para la realización de esta prueba se usó un potenciómetro HANNA Instruments HI 98128.

4.2.2 Temperatura

Para la medición de este parámetro, se siguieron las indicaciones de la Norma Mexicana, NMX-AA-007-SCFI-2013, basada en el método 2550 del Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, usando un termómetro digital.

4.2.3 Color espectrofotométrico

Se determinaron las características de color a pH de la muestra y pH de 7.6 del ART de acuerdo a la Norma Mexicana NMX-AA-17-1980, que está basada en el método 2120 del Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Es de

mencionar que, debido a las propiedades del equipo de medición de color las longitudes de onda a las cuales fue leído el porcentaje de transmitancia para las coordenadas X, Y y Z se manejaron en valores enteros, sin unidades decimales. Se usaron dos equipos para la obtención de este parámetro:

- Espectrofotómetro Thermo Scientific Modelo Genesys 10 UV
- Espectrofotómetro Spectronic 21D de Milton Roy

4.2.4 DQO

Se determinó el parámetro de DQO con el método de tubo sellado a pequeña escala, para cuantificar el contenido de material susceptible a ser oxidado por medios químicos en la muestra, esto de acuerdo a la Norma Mexicana NMX-AA-030/2-SCFI-2011, basada en el método estándar 5220-D del Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, valiéndose de dos equipos de medición:

- Espectrofotómetro Thermo Scientific Modelo Genesys 10 UV
- Medidor de DQO 115V HI-83224-01 HANNA instruments P111357

4.2.5 Sólidos Totales

Este parámetro se realizó según la Norma Mexicana NMX-AA-034-SCFI-2015, basada en el método estándar 2540 del Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater.

4.2.6 DBO₅

Para la realización de este parámetro se consultó la Norma Mexicana NMX-AA-028-SCFI-2001, la cual está basada en el método estándar 5210 B del Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater. La medición del Oxígeno Disuelto, se llevó a cabo usando el método de Titulación con Tiosulfato de Sodio, según la Norma Mexicana NMX-AA-012-SCFI-2001 basada en el método estándar 4500-0 del Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.

4.3 Caracterización del carbón activado granular

Consideraciones importantes

Para la realización de las pruebas de adsorción en el tratamiento de la muestra de agua residual del teñido textil, se usó como adsorbente carbón activado granular, probando con dos tipos de éste, CAG de cáscara de coco y CAG de madera.

Para conocer las propiedades de cada CAG, se hizo una caracterización. Las pruebas realizadas se presentan a continuación:

4.3.1 Prueba de humedad

Con base a la norma estándar para carbón activado D2867-09 de la ASTM (2014), se obtuvo el porcentaje de humedad para cada uno de los CAG utilizados: CAG Madera y CAG de cáscara de Coco.

4.3.2 Prueba de densidad aparente

A cada una de las variantes de CAG mencionadas anteriormente, se le determinó la densidad aparente, según el método expuesto en la norma mexicana NMX-F-282-SCFI-2011 de la SCFI (2011a).

4.3.3 Prueba de pH del extracto acuoso

Se aplicó la norma estándar para carbón activado D3838-80 de la ASTM (1999), para conocer el pH del extracto acuoso de cada uno de los CAG empleados en los ensayos de adsorción.

4.3.4 Pruebas BET

Para la obtención del área superficial de cada CAG, se hizo un análisis mediante la técnica BET.

4.4 Pruebas de adsorción para el tratamiento de un agua residual del teñido textil

Consideraciones importantes

Para todas las pruebas de adsorción que se hicieron en este estudio, usando los dos tipos de CAG (coco y madera), se debe tener en cuenta lo siguiente:

Las pruebas de adsorción se hicieron en modo Batch (reacción entre el adsorbente y el adsorbato en un contenedor, con la aplicación de una fuerza que hace posible la interacción entre éstos).

El procedimiento a grosso modo y que se explicará profundamente en cada sección de experimentación ahondando en las condiciones y parámetros de operación específicos fue el siguiente:

1. Se pesó cierta cantidad de adsorbente.
2. Se adicionó la cantidad pesada de adsorbente a 50 mL de muestra de agua residual en un matraz Erlenmeyer de 250 mL.
3. Para la interacción entre el adsorbente y el adsorbato, se colocaron los matraces en un agitador orbital Cole Parmer 51704 durante determinado tiempo de reacción.
4. Al terminar el periodo de contacto, se separó el sobrenadante.
5. Se realizaron pruebas al sobrenadante para medir de eficiencia del proceso.

4.4.1 Pruebas preliminares de adsorción

En un principio se realizaron pruebas preliminares de adsorción solamente con CAG de cáscara de coco (disponibilidad), para la familiarización con el método y la observación del comportamiento del proceso, bajo las condiciones de pH de la muestra (10.2) y temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$).

4.4.1.1 1era. Prueba preliminar de adsorción

Condiciones: Cantidad constante de CAG, variación del tiempo de reacción, separación de sobrenadante por gravedad mediante papel filtro

En esta 1era. prueba preliminar se experimentó con algunas de las condiciones de operación reportadas por López Hernández (2017), además de que se siguió el proceso de tratamiento mencionado en su investigación, ya que el agua residual del presente estudio presentó características similares a las reportadas por López.

El procedimiento seguido se muestra a continuación:

1. Se pesaron 5 cantidades de CAG de coco de 4g cada una en una balanza analítica Ohaus PA214.
2. Se midieron 5 volúmenes correspondientes a 50mL de agua residual textil a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$) y pH original de la muestra (10.2) en una probeta de 100mL y se transfirieron a matraces Erlenmeyer de 250mL, rotulados con los tiempos de reacción experimentales (5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 1h).
3. Se vertió en cada matraz la cantidad de CAG pesado (4g para todos), valiéndose de un embudo para disminuir la pérdida de material.
4. Los matraces se sometieron a agitación en un agitador orbital Cole Parmer 51704, cada uno durante un periodo de tiempo específico (5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 1h).
5. Después de la reacción, se separó por gravedad el sobrenadante mediante papel filtro de $11\ \mu\text{m}$, con ayuda de un embudo y soporte universal.
6. Posteriormente se midió el parámetro de color a través de un espectrofotómetro Genesys UV a 555 nm.

La Figura 6 muestra el procedimiento en la primera prueba preliminar de forma ilustrativa.

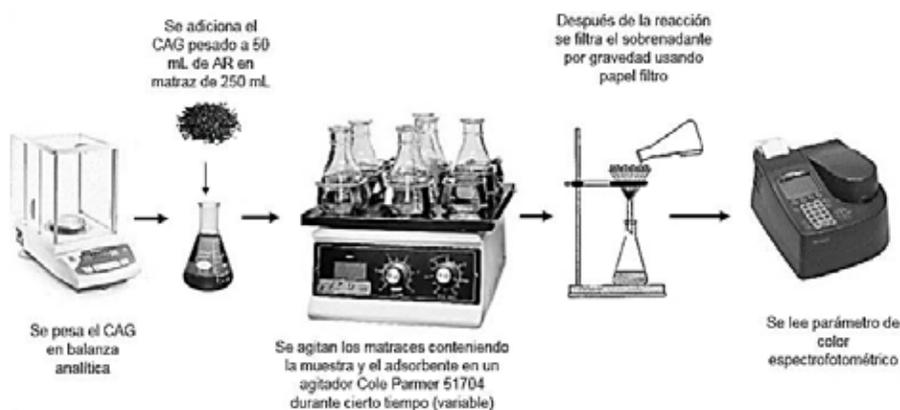


Figura 6. Procedimiento genérico en la primera prueba preliminar de adsorción

Con base en la primera prueba de adsorción, se decidió hacer un cambio en la forma de separar el sobrenadante del adsorbente, ya que el adsorbente lograba pasar a través del papel filtro, interfiriendo con las lecturas de color.

Así pues, se realizó una segunda prueba preliminar parecida a la primera, el cambio entre una y otra, se observó en la forma de separar del sobrenadante y en la adición de más periodos de reacción en la segunda prueba preliminar.

4.4.1.2 2da. Prueba preliminar de adsorción

Condiciones: Cantidad constante de CAG, variación del tiempo de reacción, separación de sobrenadante por centrifugación y filtración al vacío.

El procedimiento seguido en la segunda prueba preliminar se muestra a continuación:

1. Se pesaron 8 cantidades de CAG de coco de 4g cada una en una balanza analítica Ohaus PA214.
2. Se midieron 8 volúmenes correspondientes a 50mL de agua residual textil a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$) y pH original de la muestra (10.2) en una probeta de 100mL y se transfirieron a matraces Erlenmeyer de 250mL, rotulados con los tiempos de reacción experimentales (5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min, 1h).
3. Se vertió en cada matraz la cantidad de CAG pesado (4g para todos), valiéndose de un embudo para disminuir la pérdida de material.
4. Los matraces se sometieron a agitación en un agitador orbital Cole Parmer 51704, cada uno durante un periodo de tiempo específico (5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min, 1h).
5. Después de la reacción, se separó el sobrenadante mediante la centrifugación de la muestra en una centrifuga Clay Adams-Dynac aplicando una velocidad de 50% de la capacidad del motor, por un tiempo de 10 min.
6. Para evitar que las partículas de adsorbente interfirieran con las lecturas de eficiencia, se filtró al vacío por medio de un equipo de filtración (bomba de vacío, matraz Kitasato, auxiliar de filtración, crisoles Gooch y filtros Whatman GF/A de $1.6 \mu\text{m}$).
7. Posteriormente se midió el parámetro de color mediante espectrofotometria.

Por medio de esta segunda prueba preliminar de adsorción, se asentó el tren de tratamiento que se seguiría en todas las pruebas de adsorción posteriores, aplicando los pasos descritos anteriormente, los cuales se pueden observar de forma ilustrativa en la Figura 7.

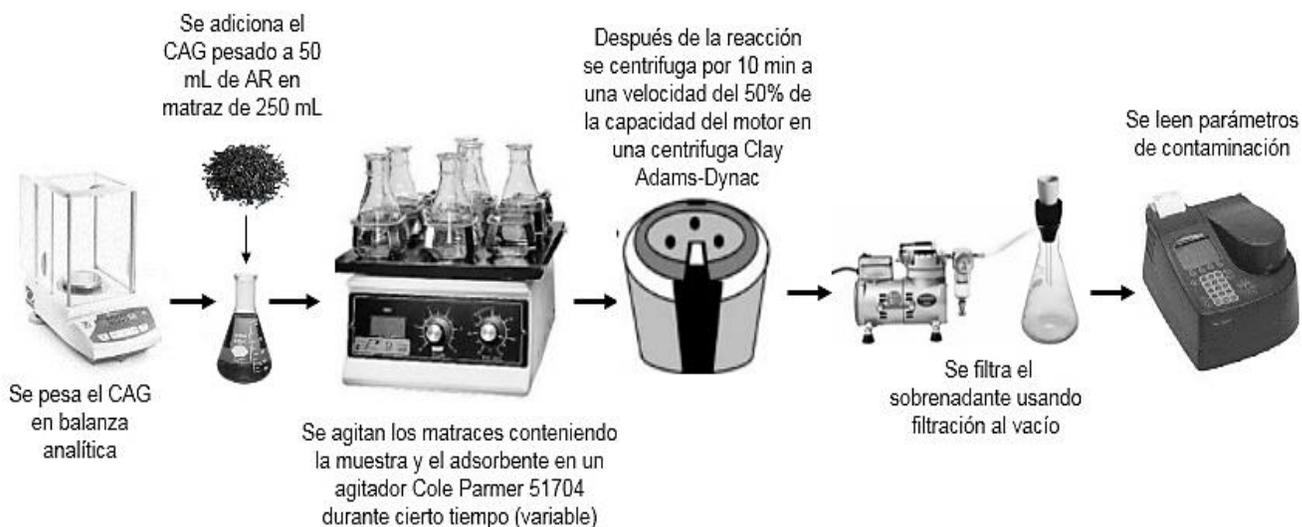


Figura 7. Procedimiento de adsorción implementado

Pruebas con diferentes dosis de adsorbente

Una vez determinado el tren de tratamiento a seguir, se decidió experimentar con diferentes dosis de adsorbente, para probar de qué manera afectaba este parámetro en el proceso de adsorción de contaminantes de esta descarga.

Las cantidades experimentales fueron elegidas, tomando en cuenta dos cosas:

- Se tomó como referencia la cantidad usada en las pruebas preliminares (4g) para la elección de las dosis experimentales. De esta manera se eligieron cantidades por arriba y por debajo de 4g de CAG, esto debido a los buenos rendimientos alcanzados con esta cantidad de adsorbente.
- Asimismo, se buscó que las dosis fueran alejadas entre sí para observar más notoriamente los cambios en las remociones de contaminantes.

Las cantidades experimentales elegidas, se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Cantidades de adsorbente usadas

CANTIDADES DE ADSORBENTE USADAS				
0.1g	0.5g	1g	5g	10g

Con las cantidades de adsorbente elegidas, se procedió a realizar una tercera prueba preliminar y así cuantificar los cambios en las eficiencias al usar más o menos adsorbente.

4.4.1.3 3ra. Prueba preliminar de adsorción

Condiciones: Cantidad variable de CAG, tiempo de reacción constante.

El procedimiento aplicado, fue el que ya se ha mencionado anteriormente (separando el sobrenadante mediante centrifugación y filtración al vacío).

Las condiciones de operación se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 5. Condiciones de operación para la 3er. Prueba preliminar

Condiciones de operación para la 3er. Prueba preliminar	
Cantidades de adsorbente pesadas	0.1g, 0.5g, 1g, 5g y 10g
Volumen de muestra	50 mL a 25°C ± 3°C y pH=10.2
Tiempo de reacción	1.5 días ≈ 36 horas
Velocidad de centrifugación	50% de la capacidad del motor
Parámetros medidos	Color y DQO

Después de realizar esta tercera prueba preliminar, se decidió que las cantidades que se usarían en las siguientes etapas de experimentación serían las probadas en el presente ensayo, ya que dieron información apreciable en cuanto a la influencia de la cantidad de adsorbente en la adsorción.

Con la tercera prueba preliminar se concluyeron estos primeros ensayos de adsorción, aportando un gran conocimiento técnico y experiencia útil para la realización de las pruebas siguientes.

A modo de resumen, en la Tabla 6 se muestran las condiciones de operación usadas en cada una de las tres pruebas preliminares de adsorción:

Tabla 6. Condiciones de operación en las pruebas preliminares

Condición de operación	1era. prueba preliminar	2da. prueba preliminar	3era. prueba preliminar
Volumen de muestra de agua residual textil en matraces Erlenmeyer de 250 mL	50 mL para todos los ensayos		
Cantidad de adsorbente	4g	4g	0.1g, 0.5g, 1g, 5g y 10g
Tiempo de reacción	5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 1h	5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min, 1h	1.5 días ≈ 36 horas
Condiciones de pH y Temperatura del agua residual	25°C ± 3°C y pH=10.2 para todos los ensayos		
Velocidad de centrifugación en centrifuga Clay Adams-Dynac	Centrifugación al 50% de la capacidad del motor para todos los ensayos		
Tiempo de centrifugación	10 min para todos los ensayos		
Parámetro de contaminación medido	Color	Color	Color y DQO

Posterior a las pruebas preliminares, surgió la necesidad de experimentar con diferentes condiciones y parámetros de operación, para conocer de qué manera actúa el mecanismo de adsorción bajo diversas circunstancias. A partir de este punto en adelante las pruebas adsorptivas se aplican a ambos CAG (coco y madera).

4.4.2 Pruebas de adsorción variando parámetros de operación

Se hicieron varios ensayos, en donde se variaron las condiciones y parámetros de operación que se enlistan a continuación:

- Tipo de adsorbente
- Cantidad de adsorbente

- Tiempo de reacción
- Temperatura
- pH

La forma de proceder fue mediante la ejecución consecutiva de 4 etapas, las cuales se explican en los siguientes párrafos.

4.4.2.1 Efecto del tiempo de reacción

Con la intención de obtener más información acerca de la influencia del tiempo de reacción en el mecanismo de adsorción (aparte de la recabada en la 1era. y 2da. pruebas preliminares). Se hicieron ensayos con las diferentes cantidades de adsorbentes elegidas (0.1g, 0.5g, 1g, 5g, y 10g) aplicando varios periodos de contacto. Ya que; en la 3era. Prueba preliminar donde se probaron estas dosis, no hubo una variación en el tiempo obteniendo solo una lectura de eficiencia al final del experimento (36 horas).

4.4.2.2 Efecto de la Temperatura en condiciones alcalinas

(Variación de temperatura a valores promedio de descargas textiles / conservación del pH de la muestra-10.2)

Debido a que el agua residual del teñido textil, presenta valores altos de temperatura, surgió la necesidad de saber si estas condiciones (agua caliente), facilitan o dificultan el proceso de adsorción.

Por lo cual se incrementó la temperatura del agua residual de tratamiento para alcanzar los valores típicos de las descargas textiles (60°C y 80°C), conservando el pH de salida en la descarga (condiciones alcalinas).

4.4.2.3 Efecto de la Temperatura en condiciones neutras y ácidas

(Variación de temperatura a valores promedio de descargas textiles / variación de pH)

Una vez que se probó el tratamiento por adsorción simulando las características de las descargas textiles (agua residual alcalina y caliente), se optó por variar el pH a condiciones ácidas y neutras; de esta manera se probó el rendimiento del tratamiento bajo distintas combinaciones entre las temperaturas promedio de descarga (60°C y 80°C) y pH ácido (2) y neutro(7).

4.4.2.4 Determinación de las condiciones que favorecen la adsorción

Después de la realización de los experimentos mencionados, se hizo un análisis para determinar las condiciones favorables de operación, en las cuales la remoción de los contaminantes alcanzó los mejores valores. Obteniéndose así, un tiempo de reacción, una temperatura, un pH y una cantidad óptima de adsorbente, así como el tipo de CAG más apropiado para el tratamiento de esta descarga en particular.

El proceso general, que se realizó en cada una de las etapas mencionadas, se muestra a continuación:

1. En cada ensayo de variación de parámetros se pesaron las cantidades de CAG de cada material (madera y cáscara de coco), elegidas en la tercera prueba preliminar (0.1g, 0.5g, 1g, 5g, y 10g) en una balanza analítica Ohaus PA214.
2. Para el caso de la variación de temperatura en condiciones alcalinas, se calentó suficiente agua residual con pH original de la muestra (1L aproximadamente), hasta alcanzar las temperaturas de prueba que fueron 60°C y 80°C, mediante el uso de una parrilla CIMAREC. Se midieron volúmenes correspondientes a 50mL de esta agua residual caliente en una probeta de 100mL y se transfirieron a matraces Erlenmeyer de 250mL rotulados con cada una de las cantidades de adsorbente y las temperaturas experimentales.
3. Para el caso de la variación de temperatura y pH, se añadieron gotas de una solución de HCl 1:1 o de una solución de NaOH 1M a suficiente agua residual (1 L aprox. de agua residual calentada a las temperaturas de prueba 60°C y 80°C), hasta alcanzar los valores de pH ácido (2) y pH neutro (7).

Posteriormente se midieron volúmenes correspondientes a 50mL del agua residual en una probeta de 100mL y se transfirieron a matraces Erlenmeyer de 250mL rotulados con cada una de las cantidades de adsorbente, así como con la temperatura y pH de la muestra.

4. Se vertió en cada matraz rotulado, la cantidad de adsorbente pesada, valiéndose de un embudo para la disminución de pérdida de material.
5. Posteriormente los matraces se sometieron a agitación en un agitador orbital Cole Parmer. Aquí cabe mencionar, que para la etapa de variación del tiempo de reacción, los tiempos experimentales fueron: para CAG coco: 5min, 30 min, 1h, 2h, 3h, 4h, 5h, 6h y 7h y para CAG madera: 5min, 30 min, 1h, 2h, 3h, 4h y 5h. Para el caso de la variación de la temperatura, el tiempo de reacción fue el tiempo de equilibrio obtenido en la prueba inmediata anterior, y para el caso de la variación de pH y temperatura, el tiempo de reacción fue tomado como aquel en donde se dio el equilibrio en la fase de variación de la temperatura en condiciones alcalinas.
6. Después de transcurrido el tiempo de reacción, se pausó el agitador y se transfirieron a tubos de centrifuga rotulados, las alícuotas tomadas del sobrenadante. Estos tubos se centrifugaron a una velocidad equivalente al 50% de la potencia del motor.
7. Una vez centrifugada cada muestra, se filtró al vacío, por medio de un equipo de filtración (bomba de vacío, matraz Kitasato, auxiliar de filtración, crisoles Gooch y filtros Whatman G/A de 1.2 μm). (Los pasos 6 y 7 se realizaron con el fin de disminuir las interferencias por partículas de material adsorbente en las lecturas de los parámetros de contaminación, como se determinó en la 3era. prueba preliminar).
8. Se transfirió la muestra filtrada a tubos de vidrio, para el posterior análisis de los parámetros de contaminación.

Para la determinación de las condiciones más favorables de operación, se midió la remoción de los parámetros de:

- color espectrofotométrico

- DQO

En la Tabla 7, se presenta un resumen de las condiciones de operación en cada una de las etapas de variación de parámetros.

Tabla 7. Resumen de condiciones de operación para pruebas de variación de parámetros

Condición de operación	Efecto del tiempo de contacto y determinación de tiempo de equilibrio		Efecto de la temperatura en condiciones alcalinas		Efecto de la temperatura en condiciones neutras y ácidas	
Cantidad de CAG	0.1g, 0.5g, 1g, 5g, y 10g para todos los ensayos					
Volumen de AR	50 mL para todos los ensayos					
Condiciones de pH y temperatura del AR	pH=10.2 Temperatura= 25°C ± 3°C		pH=10.2 Temperatura= 60°C y 80°C		pH=2 y 7 Temperatura= 60°C y 80°C	
Tiempo de reacción	Coco	Madera	Coco	Madera	Coco	Madera
	5min, 30 min, 1h, 2h, 3h, 4h, 5h, 6h y 7h	5min, 30 min, 1h, 2h, 3h, 4h y 5h	2 h	3 h	1 h	1h
Velocidad de centrifugación en centrifuga Clay Adams- Dynac	Centrifugación al 50% de la capacidad del motor para todos los ensayos					
Tiempo de centrifugación	10 min para todos los ensayos					
Parámetro de contaminación medido	Color		Color y DQO		Color y DQO	

4.4.3 Pruebas confirmativas de las condiciones favorables para el proceso de adsorción

Con la intención de confirmar las condiciones favorables de operación, se hicieron pruebas confirmativas usando solamente el CAG de madera (mejores remociones), aplicando un tiempo de reacción de 1h y haciendo todas las combinaciones posibles en cuanto a parámetros de operación para cada cantidad de adsorbente. La Figura 8 muestra las combinaciones realizadas.

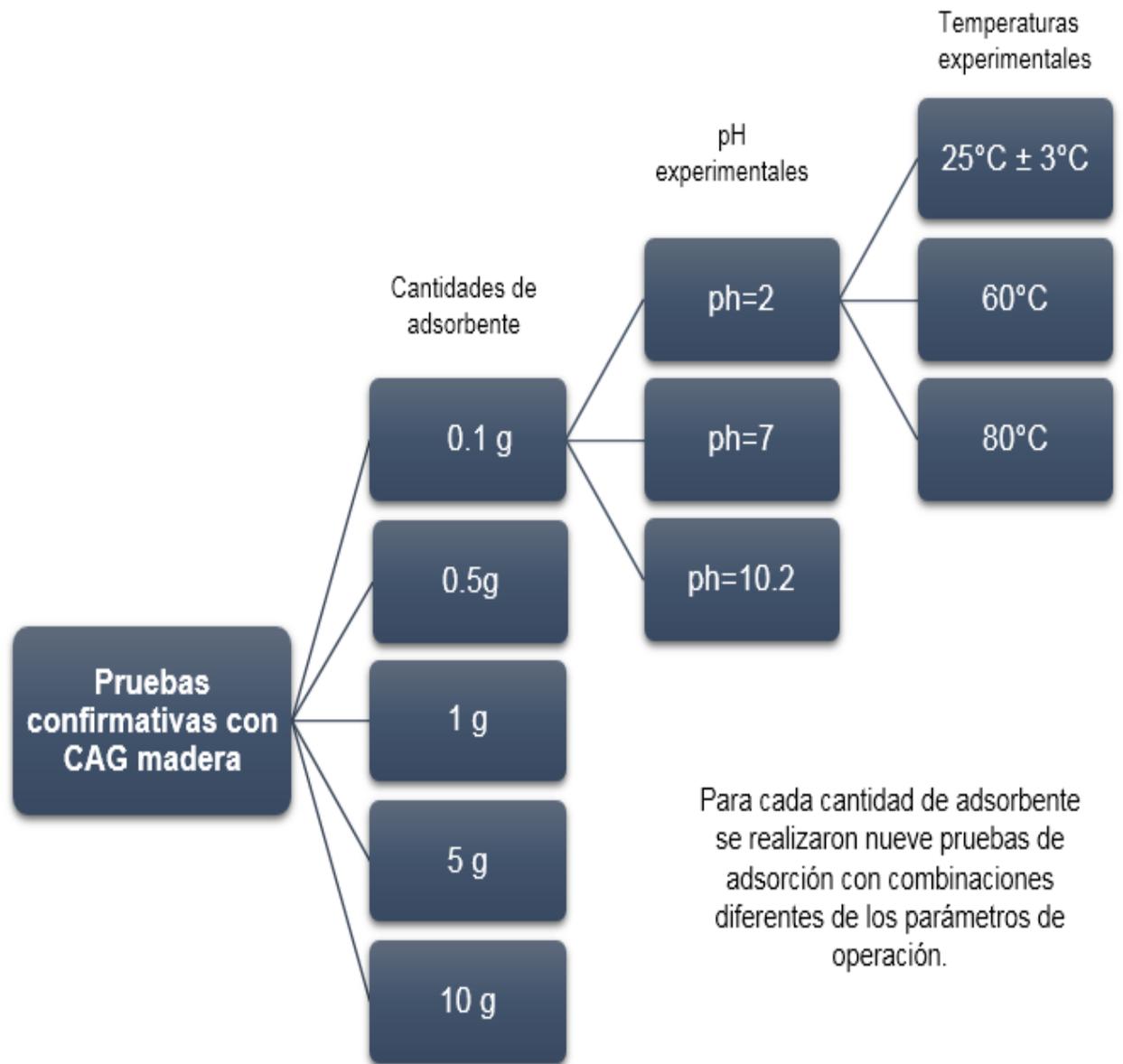


Figura 8. Combinaciones de parámetros y condiciones de operación para la realización de pruebas confirmativas

Una vez realizadas estas pruebas confirmativas, se constató la información obtenida de las pruebas de variación de parámetros, y se asentaron las condiciones y parámetros favorables para el tratamiento por adsorción de esta descarga textil. Además, se hizo una observación en cuanto a 3 cantidades de adsorbente experimentales. Esto se detalla después del apartado siguiente.

4.5 Pruebas de regeneración del CAG saturado

Para observar la factibilidad de regenerar el CAG usado en procesos previos de adsorción, se hizo un estudio de regeneración química, mediante dos agentes, estos se observan en la Tabla 8.

Tabla 8. Agentes reactivantes usados en el presente estudio

KOH	H₃PO₄
Concentración 2M	Concentrado al 86%

Estas sustancias son unas de las más usadas en la regeneración química del carbón activado. Se eligen particularmente estas dos, principalmente por dos razones:

1. Para comprobar de qué manera se comporta el tratamiento de adsorción después de la regeneración con dos sustancias con características totalmente diferentes: por un lado, el hidróxido de potasio es una base fuerte y por el otro lado el ácido fosfórico es un ácido moderadamente fuerte, el cual es catalogado como un potente oxidante. Cada uno de ellos puede actuar de forma diferente durante el proceso de regeneración, creando diferentes grupos funcionales, con características afines al agua residual del teñido textil, lo cual podría traducirse en buenas remociones de contaminantes.
2. Debido a que el uso de otros agentes reactivantes, como en el caso de cloruro de Zinc, representa un problema ambiental, por la contaminación que se genera, anulando los beneficios alcanzados en el proceso de adsorción.
3. Debido a que en la Bibliografía del Manual del Carbón Activo de Ramirez, (2009), se expone que para residuos vegetales como en el caso de madera, cáscara de coco, hueso de aceituna, entre otros, el agente que funciona mejor para regenerar es el H₃PO₄. En este mismo documento, se menciona que en años anteriores se usaba el KOH para desarrollar carbones “super activados”,

entonces se quiso experimentar con esta sustancia para constatar la información leída.

4.5.1 Proceso de regeneración con H_3PO_4

El proceso de regeneración con H_3PO_4 se explica a continuación:

Pesado del CAG: En cada regeneración se pesaron 20g de CAG de madera y cáscara de coco saturados (usados en el tratamiento adsorbtivo), se pesó esta cantidad debido a que era suficiente para cubrir los requerimientos, teniendo en cuenta que, para cada corrida, se necesitan 16.6 g de adsorbente (suma de las cantidades 0.1g + 0.5g + 1g + 5g + 10g).

Inmersión: Se midió un volumen de 100 mL de H_3PO_4 , de tal forma que la relación de inmersión entre el adsorbente y el agente fuera 1:5. Este volumen se agregó a un matraz conteniendo el CAG, este contenedor se calentó y agitó magnéticamente en una parrilla agitadora CIMAREC, a 100°C y nivel 5 de agitación de la parrilla (agitación medianamente lenta), esto por un tiempo de 12 h.

Secado: Pasado el tiempo de reacción entre el adsorbente y el agente oxidante, se separó el H_3PO_4 mediante una malla Mont- Inox de 0.42 mm de abertura. Después del CAG, se secó durante 24 h en una estufa Thermo Scientific, a 105°C.

Incineración: Después del secado, el CAG se sometió a incineración en una mufla Lindberg a una temperatura de 550°C. Mediante la aplicación de altas temperaturas, se remueve la materia oxidada por el agente, de esta manera se retiran los contaminantes que se encontraban en la superficie del adsorbente.

Enjuague: Con el fin de remover el exceso de H_3PO_4 se enjuagó el CAG con agua desionizada, aplicándose tres baños con un volumen de 100 mL de agua cada uno, valiéndose de agitación magnética mediante una parrilla agitadora CIMAREC, con un nivel 5 de agitación.

Secado del CAG: Para secar el exceso de agua desionizada, se introdujo el CAG en una estufa Thermo Scientific, a 105°C.

El procedimiento ilustrativo se muestra en la Figura 9.

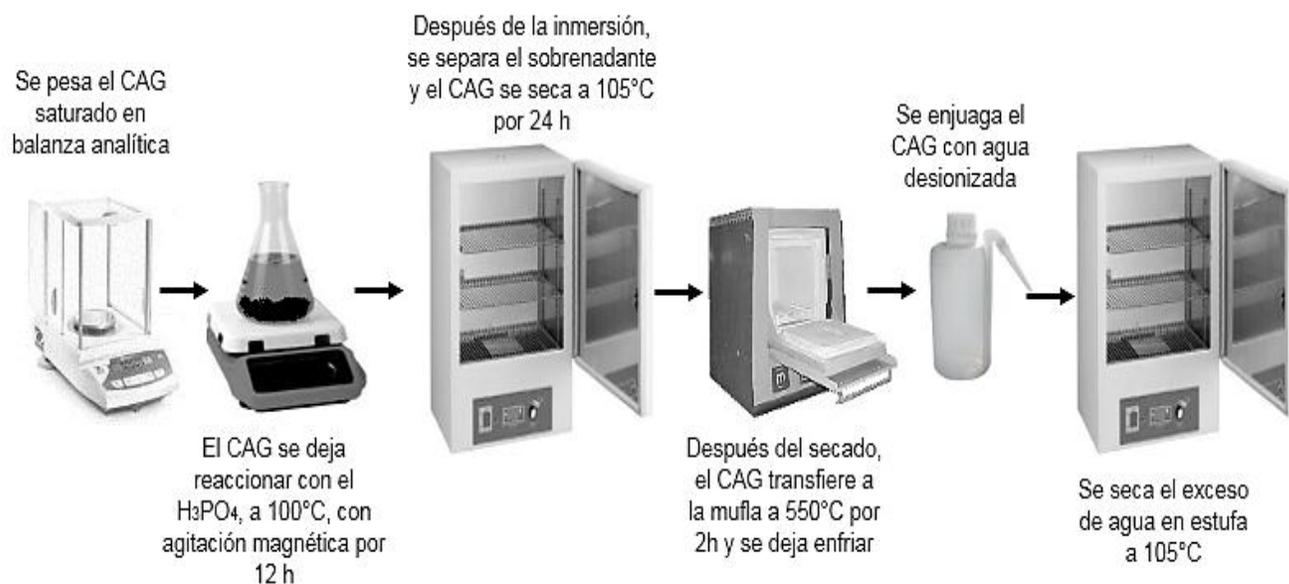


Figura 9. Proceso de regeneración usando Ácido Fosfórico

4.5.2 Proceso de regeneración con KOH

El proceso de regeneración con KOH, fue muy similar, solo se cambió el agente usado (solución de hidróxido de potasio 2M), y en este se aplicaron dos procesos térmicos: el primero a $300^\circ C$ por 30 min y el segundo a $800^\circ C$ por 1h. Además, no hubo necesidad del primer secado en la estufa, ya que después de la inmersión, el agua de la solución de KOH se encontró prácticamente evaporada.

El proceso de regeneración con KOH se muestra en la siguiente Figura 10.



Figura 10. Proceso de regeneración usando Hidróxido de Potasio

Después del proceso de regeneración química con los dos agentes, ambos CAG estuvieron listos para ser probados. Para lo cual, se siguió el proceso de adsorción descrito anteriormente, aplicando las condiciones favorables de operación, obtenidas con las pruebas realizadas; y probando así la eficiencia de los procesos de regeneración, a través de la medición de los parámetros de DQO, color espectrofotométrico y Sólidos Totales.

Además, se hizo una comparación entre las eficiencias obtenidas con el CAG del fabricante y con el CAG regenerado.

4.6 Pruebas con 0.5g, 1g, 2g, 3g y 4g de CAG de madera

Al realizar el análisis de las condiciones más favorables para el proceso de adsorción, se observó que algunas cantidades de adsorbente, resultaron inadecuadas para tratar esta descarga, por lo que se hizo un ensayo más, con las cantidades que se ajustaron mejor a los requerimientos del agua residual, y se añadieron otras.

Es así que se realizó un último ensayo de adsorción, usando las cantidades de adsorbente que se mencionan en la siguiente línea:

- 0.5g, 1g, 2g, 3g y 4g

Y se siguió el tren de tratamiento, aplicando las siguientes condiciones de operación:

Tabla 9. Condiciones de operación para el ensayo usando 0.5g, 1g, 2g, 3g y 4g de CAG madera

<i>Condiciones de operación para el ensayo usando 0.5g, 1g, 2g, 3g y 4g de CAG madera</i>	
<i>Volumen de muestra de agua residual textil en matraces Erlenmeyer de 250 mL</i>	50 mL
<i>Cantidad de adsorbente</i>	0.5g, 1g, 2g, 3g y 4g
<i>Tiempo de reacción</i>	5 min, 30 min, 1h, 2h y 3h
<i>Condiciones de pH y Temperatura</i>	Condiciones favorables para la adsorción
<i>Velocidad de centrifugación en centrifuga Clay Adams- Dynac</i>	Centrifugación al 50% de la capacidad del motor
<i>Tiempo de centrifugación</i>	10 min
<i>Parámetros de contaminación medidos</i>	Color espectrofotométrico, DQO, ST

Con esta prueba, se concluyó la experimentación en el presente estudio. Los resultados de las pruebas expuestas en este capítulo, se presentan a continuación.

CAPÍTULO 5

Resultados, Análisis y Discusión

- **5.1 Muestreo del agua residual de teñido textil**
- **5.2 Caracterización de la muestra de agua residual textil**
- **5.3 Caracterización del carbón activado granular**
- **5.4 Pruebas de adsorción para el tratamiento de un agua residual del teñido textil**
- **5.5 Pruebas de regeneración del CAG saturado**
- **5.6 Pruebas con 0.5g, 1g, 2g, 3g y 4g de CAG de madera**

5.1 Caracterización de la muestra de agua residual textil

El efluente textil fue caracterizado midiendo los parámetros de contaminación (pH, temperatura, color espectrofotométrico, DQO, Sólidos Totales, y DBO₅). A continuación, se presentan los valores obtenidos para cada uno de dichos parámetros del ART.

5.1.1 Análisis de pH

El valor medido fue de 10.2 unidades, lo que refiere a que el agua, presentó características alcalinas, este valor es típico en las aguas residuales industriales textiles, por los álcalis usados en el proceso de teñido textil (ISPCH, 1995).

5.1.2 Temperatura

Este parámetro se midió en el sitio, obteniendo un valor aproximado de 60°C (se veía el vapor), este es un valor promedio, ya que se encuentra dentro del rango de temperatura en efluentes del teñido textil (Mazumder, 2011).

5.1.3 Análisis de color espectrofotométrico

Para la determinación del color espectrofotométrico a través de la longitud de onda predominante (λ) del agua residual, se obtuvieron los valores de porcentaje de transmitancia al pH de la muestra (10.2) y modificado a 7.6, estos valores se encuentran en el Anexo.

Los resultados de color, para cada espectrofotómetro usado se presentan a continuación:

- *Espectrofotómetro Spectronic 21-D*

Tras realizar los respectivos cálculos con los valores medidos de transmitancia (Anexo), se obtuvieron los coeficientes cromáticos x e y de los valores triestímulos X , Y y Z ; que se observan en la Tabla 10.

Tabla 10. Coordenadas cromáticas obtenidas mediante el uso de Espectrofotómetro Spectronic 21D

Coeficiente cromático	pH 7.6	pH 10.2
X	0.29005342	0.30593829
Y	0.2767629	0.27066118

Y usando el diagrama CIE de la Figura 11, se obtuvo una λ dominante igual a 555 nm, lo que corresponde a un color Purpura, Rojo-Purpura.

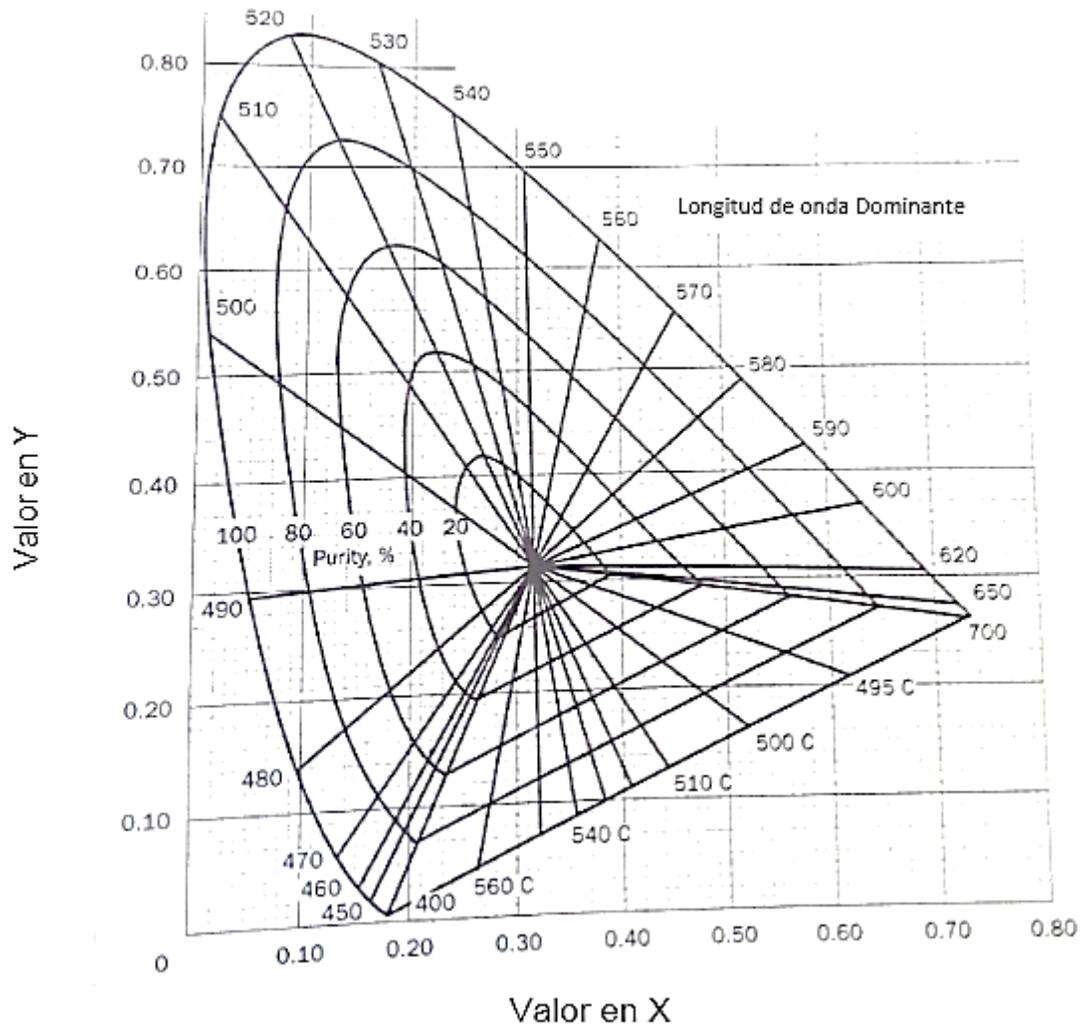


Figura 11. Diagrama CIE, para detección de color espectrofotométrico

- **Espectrofotómetro Genesis 10 UV**

De igual manera se obtuvieron los coeficientes cromáticos x e y de los valores triestímulos X , Y y Z medidos con el espectrofotómetro Genesis 10 UV, como se observa en la Tabla 11.

Tabla 11. Coordenadas cromáticas obtenidos mediante el uso de Espectrofotómetro Genesys UV

Coefficiente cromático	pH 7.6	original
X	0.31484951	0.31603026
Y	0.25961304	0.27439646

Y mediante el diagrama CIE mostrado anteriormente se obtuvo una λ dominante de 555 nmal igual que con el espectrofotómetro Spectronic 21D (color Púrpura, Rojo Púrpura).

En la Figura 12, se aprecia el color negro azulado a simple vista de la muestra.



Figura 12. Color a simple vista de la muestra de agua residual

Este color, es el resultado de la mezcla de por lo menos 5 colores diferentes, como se pudo constatar al momento hacer el muestreo del agua residual. Es por eso que

la pureza de acuerdo al Diagrama CIE de la Figura 11, fue de 30% aproximadamente.

5.1.4 Análisis de DQO

Se analizó la concentración de DQO presente en la descarga textil y en todas las demás muestras a lo largo del experimento mediante una curva de calibración, a partir de soluciones estándares de ftalato ácido de potasio (200 mg/L, 400 mg/L, 600 mg/L, 800 mg/L y 1000 mg/L) a partir de una solución madre conteniendo 10000 mg/L de esta sustancia.

Se leyeron las absorbancias de cada concentración a una longitud de onda de 600nm según el método. Así mediante el conocimiento de la absorbancia a 600 nm, se pudo calcular la Demanda Química de Oxígeno. La curva se muestra a continuación en la Figura 13.

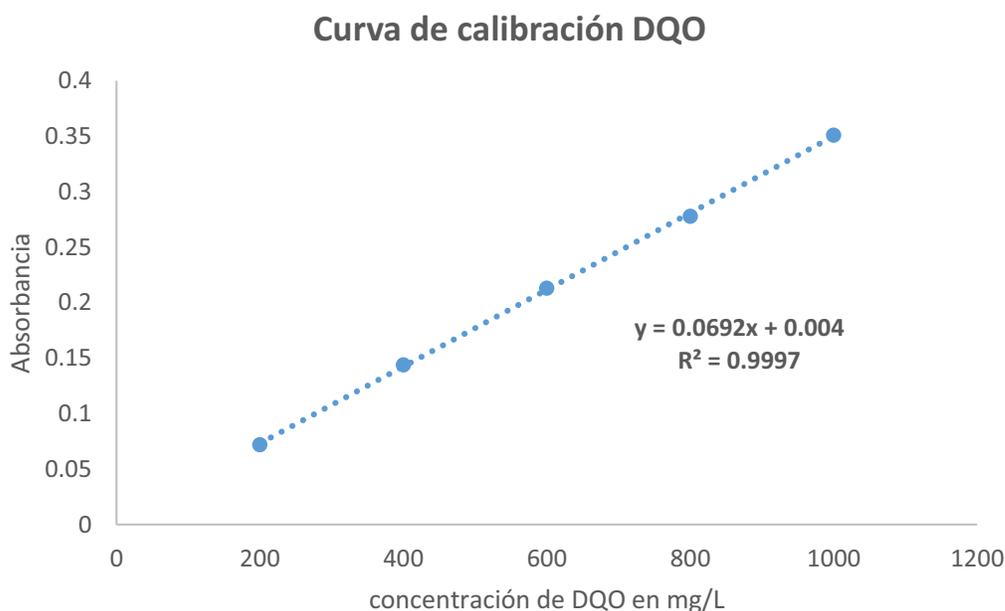


Figura 13. Curva de calibración para DQO

La ecuación de la recta es la siguiente:

$$y = 0.0692x + 0.004$$

En donde:

y = absorbancia

x= concentración de DQO (mg/L)

Como se puede observar en la Figura 13, el coeficiente R^2 es de 0.9997; este valor tan cercano a 1 nos da la certeza de que las variables son dependientes entre sí y, permite conocer la cantidad de analito en la solución con base en la absorbancia medida.

Para la muestra original, la absorbancia medida fue de 0.312; lo que corresponde a una DQO de 890.17 mg/L, este valor representa la gran concentración de sustancias contaminantes usadas en el proceso de tinción (Babu et al.,n.d.)

5.1.5 Análisis de Sólidos Totales

En la Tabla 12, se muestran los valores obtenidos de la descarga, para las 4 variaciones principales de sólidos.

Tabla 12. Sólidos totales de la muestra de agua residual

Sólidos	Valor encontrado	Explicación
ST	5300 mg/L	Este valor se debe al total de sustancias presentes en la descarga
SDT	5199 mg/L	El 98% de los Sólidos Totales en la descarga, se relacionan con las sales disueltas.
SST	101 mg/L	Solo el 2% de los Sólidos Totales, son suspendidos,
SVT	615 mg/L	La cantidad de Sólidos volátiles se relaciona con las sustancias orgánicas en la muestra, como se observa no hay gran cantidad.

En la Figura 14 se muestra una cápsula de porcelana conteniendo el agua residual después de la evaporación a 105°C durante la realización de la prueba de Sólidos

Totales, como se observa hay una costra cristalina por la alta concentración de sales.



Figura 14. Evidencia de la alta concentración de sales

En la Figura 15 se aprecia el fondo de un vaso de precipitado en donde se secó la muestra a temperatura ambiente, como se observa, hay cristales debido a la gran cantidad de sales en el agua residual.



Figura 15. Fondo de un vaso de precipitado con muestra secada a temperatura ambiente

Esta gran concentración de sales, es un parámetro característico en las descargas textiles (Jiraratananon et al., 2000).

5.1.6 Análisis de DBO₅

Los resultados de DBO₅ se muestran en la Tabla 13:

Tabla 13. Resultados de DBO en la caracterización de la muestra de agua residual

Muestra	Tiosulfato gastado en el quinto día	Oxígeno Disuelto en el quinto día	DBO ₅
Blanco Inoculado	3.2 mL	6.5 mg/L	1 mg/L
Muestra	2.9 mL	5.9 mg/L	86 mg/L
Estándar de Glucosa-Acido Glutámico	1.4 mL	2.8 mg/L	195 mg/L

Los bajos valores de DBO₅ resaltan que un tratamiento mediante técnicas biológicas, no sería adecuado, para tratar esta descarga en particular.

De acuerdo al análisis para conocer las características del agua residual muestreada, se puede resaltar lo siguiente:

La descarga presentó características:

- Alcalinas (pH 10.2), por las sustancias alcalinas usadas en el proceso.
- Temperatura alta (60°C), por los requerimientos para ennoblecir y teñir la tela (Venceslau et al., 1994).
- El color que presentó tiene una longitud de onda dominante de 555 nm lo que corresponde a color rojo-purpura según diagramas CIE, el cual es una mezcla de varios (30% de pureza).
- Alta demanda química de oxígeno por la gran cantidad de sustancias usadas en el proceso.
- Gran concentración de sólidos disueltos (98% de los sólidos totales) relacionados a la presencia de sales.

- La DBO₅ es baja (no es conveniente tratar este efluente por medios biológicos)

5.2 Caracterización del carbón activado granular

5.2.1 Prueba de humedad

Los valores obtenidos de porcentaje de humedad para los 2 diferentes tipos de CAG se presentan en la Tabla 14:

Tabla 14. Porcentaje de humedad para los CAG utilizados

Tipo de carbón activado granular	% de humedad		
	Valor 1	Valor 2	Promedio
Coco	6.0	5.9	5.96
Madera	8.4	8.3	8.34

Como se observa en la Tabla 14, el porcentaje de humedad es más alto en el CAG de madera que en el de coco, lo que se atribuye a la materia prima con la que se fabrica el carbón activado, esta juega un papel muy importante en el porcentaje de humedad del mismo.

5.2.2 Prueba de densidad aparente

En la Tabla 15 se exhiben las cifras obtenidas de densidad aparente en unidades de g/mL para los CAG utilizados durante las pruebas de adsorción.

Tabla 15. Densidad aparente de los CAG utilizados

Tipo de carbón activado granular	Densidad aparente (g/mL)		
	Valor 1	Valor 2	Promedio
Coco	0.44	0.45	0.44
Madera	0.23	0.25	0.24

Según los resultados anteriores, el carbón de coco es más denso que el carbón de madera, esto se hizo muy notorio, al medir las dosis experimentales de ambos CAG, ya que el carbón activado de madera, ocupaba más espacio que el de coco, en este aspecto también tiene gran relevancia la materia prima con la que esté fabricado el adsorbente.

5.2.3 Prueba de pH

Después de someter los CAG al procedimiento experimental referido anteriormente para conocer su pH en medio acuoso, se conjugan los valores resultantes en la Tabla 16:

Tabla 16. pH en el medio acuoso de cada CAG utilizado

Tipo de carbón activado granular	pH del extracto acuoso
Coco	9.8
Madera	1.6

Se puede apreciar que el pH del carbón activado de madera medido en el extracto acuoso, es ácido, mientras que el del carbón de coco es moderadamente alcalino, esto se puede atribuir a la manera de activar los carbones, ya que se pueden usar ya sea agentes ácidos como en el caso del ácido fosfórico o nítrico o también agentes alcalinos como el caso del hidróxido de potasio.

5.2.4 BET

Tabla 17. Análisis BET para la determinación del área superficial del cada CAG

Tipo de carbón activado granular	Área BET
Coco	840.2 m ² /g
Madera	573.9 m ² /g

Como se observa en la Tabla 17, el área superficial del carbón activado de coco es mayor que la del carbón de madera (aprox. 46% más grande), por lo que se deduciría a simple vista que las remociones de contaminantes obtenidas con el CAG de coco, serían mayores que al usar el CAG de madera, sin embargo, para poder realizar una aseveración como la anterior, se tendría que tener en cuenta las

características de los poros y del adsorbato, ya que en el caso del CAG de coco, hay abundancia de microporos, mientras que en el de madera hay más macro poros, y si las moléculas del soluto como en el caso de colorantes o sales son grandes, de poco servirá que el área del carbón de coco sea mayor pues dichas moléculas no podrán ser retenidas en dichos poros.

Con la intención de resaltar las propiedades y deducciones más relevantes en cuanto a la caracterización de cada carbón activado granular, se enlistan los siguientes enunciados:

- El carbón de madera fue más húmedo y menos denso que el de coco, por lo que se deduce que la materia prima con la que está elaborado un carbón activado, influye tanto en el porcentaje de humedad, como en la densidad aparente.
- El pH del extracto acuoso del carbón de madera fue ácido y el de coco fue medianamente alcalino, por lo que el método con el que se ha activado el carbón afecta el pH del extracto acuoso.
- El área superficial en metros cuadrados por gramo de carbón activado de cáscara de coco fue aproximadamente 46% más grande que el área superficial del CAG de madera; sin embargo, se tendría que tener en cuenta tanto el tamaño de poro predominante como la naturaleza tanto del adsorbato como del adsorbente para aseverar que un carbón puede remover mejor un contaminante.

5.3 Pruebas de adsorción para el tratamiento de un agua residual del teñido textil

Antes de comenzar a exponer los resultados de las pruebas de adsorción al agua residual del teñido textil, se hacen las siguientes aclaraciones:

- Se ha convenido presentar los resultados en Tablas, para apreciar de forma más concreta los valores de las remociones obtenidas en cada prueba.
- Los gráficos se presentan cuando es necesario visualizar las tendencias de los datos.

5.3.1 Pruebas preliminares de adsorción

5.3.1.1 1era. Prueba preliminar de adsorción

Cantidad constante de CAG, variación del tiempo de reacción, separación de sobrenadante por gravedad mediante papel filtro

Los resultados obtenidos en la 1era. prueba preliminar, se muestran en la Tabla 18

Tabla 18. Primera prueba preliminar de adsorción

Primer ensayo de adsorción (4g CAG coco, 50 mL AR, 25°C, pH 10.2)		
Tiempo	Absorbancia a 555 nm	% de remoción color
5 min	1.548	10.42
10 min	1.43	17.25
20 min	1.308	24.31
30 min	1.267	26.68
1h	1.272	26.39

Como se aprecia, el porcentaje máximo de remoción de color se alcanzó a un tiempo de reacción de 30 min y fue de 26.68%; lo cual es bajo.

Este escaso porcentaje de remoción fue atribuido a la manera de separar el sobrenadante (por gravedad con papel filtro), debido a esto, las partículas más finas de adsorbente desprendidas durante la reacción; lograron pasar a través del papel, interfiriendo en las lecturas de color espectrofotométrico.

5.3.1.2 2da. Prueba preliminar de adsorción

Cantidad constante de CAG, variación del tiempo de reacción, separación de sobrenadante por centrifugación y filtración al vacío.

Debido a lo anterior expuesto se decidió hacer un segundo ensayo cambiando el método de separación del sobrenadante mediante la aplicación de centrifugación y filtración al vacío (ver capítulo Metodología). Además, se adicionaron más intervalos de tiempo de reacción.

A continuación, se observa en la Tabla 19 los nuevos valores de remociones de color.

Tabla 19. Segunda prueba preliminar de adsorción

Segundo ensayo de adsorción (4g CAG coco, 50 mL AR, 25°C, pH 10.2)		
Tiempo	Absorbancia	% de remoción de color
5 min	0.752	56.48
10 min	0.675	60.94
15 min	0.65	62.38
20 min	0.582	66.32
30 min	0.445	74.25
40 min	0.542	68.63
50 min	0.487	71.82
1 h	0.512	70.37

Como se observa en la Tabla 11 desde los primeros minutos; se obtuvieron remociones de color por arriba del 50%; y se alcanzó un valor máximo de 74.25% a los 30 minutos de reacción. Este valor es tres veces mayor que el reportado al usar papel filtro como medio de separación, bajo las mismas condiciones operativas.

Por medio de la centrifugación, una gran parte de las partículas de carbón activado o se precipitaron o bien quedaron unidas a la pared del contenedor; sin embargo, otras se mantuvieron en la parte superficial del tubo (Figura 17). Para evitar que estas partículas superficiales produjeran lecturas erróneas se decidió usar filtración al vacío con filtros Whatman GF/A de 1.6 μm .



Figura 16. Tubo centrifugado conteniendo la muestra sometida al proceso de adsorción

Gracias a la segunda prueba preliminar, se comprobó que la manera de separar el sobrenadante, afecta de manera importante la eficiencia del método adsortivo.

Es por eso que desde este experimento en adelante; se decidió usar el proceso de centrifugación, combinado con la filtración al vacío dentro del tren de tratamiento.

5.3.1.2 3ra. Prueba preliminar de adsorción

Cantidad variable de CAG, tiempo de reacción constante.

El objetivo de esta prueba preliminar fue observar el comportamiento de la adsorción bajo distintas dosis de adsorbente (0.1g, 0.5g, 1g, 5g y 10g) aplicando solo un tiempo prolongado de reacción (1 día y medio). Los parámetros medidos fueron,

color espectrofotométrico (a 555nm) y DQO. Los resultados se muestran a continuación en las Tablas 20 y 21.

Tabla 20. Tercer ensayo de adsorción

Tercer ensayo de adsorción (50 mL AR, 25°C, pH 10.2)		
Cantidad de CAG	Absorbancia	% de remoción color
0.1g	1.182	31.59
0.5g	0.666	61.46
1g	0.372	78.47
5g	0.075	95.66
10g	0.022	98.73

Como puede apreciarse en la Tabla 19, a medida que la dosis de carbón activado incrementa; así también la remoción de color; con un máximo rendimiento de 98.73% para una dosis de 10g, bajo condiciones de temperatura ambiente y pH original de la muestra (10.2).

En la Figura 13, se observa el color perceptible al ojo humano, removido con cada cantidad de adsorbente.

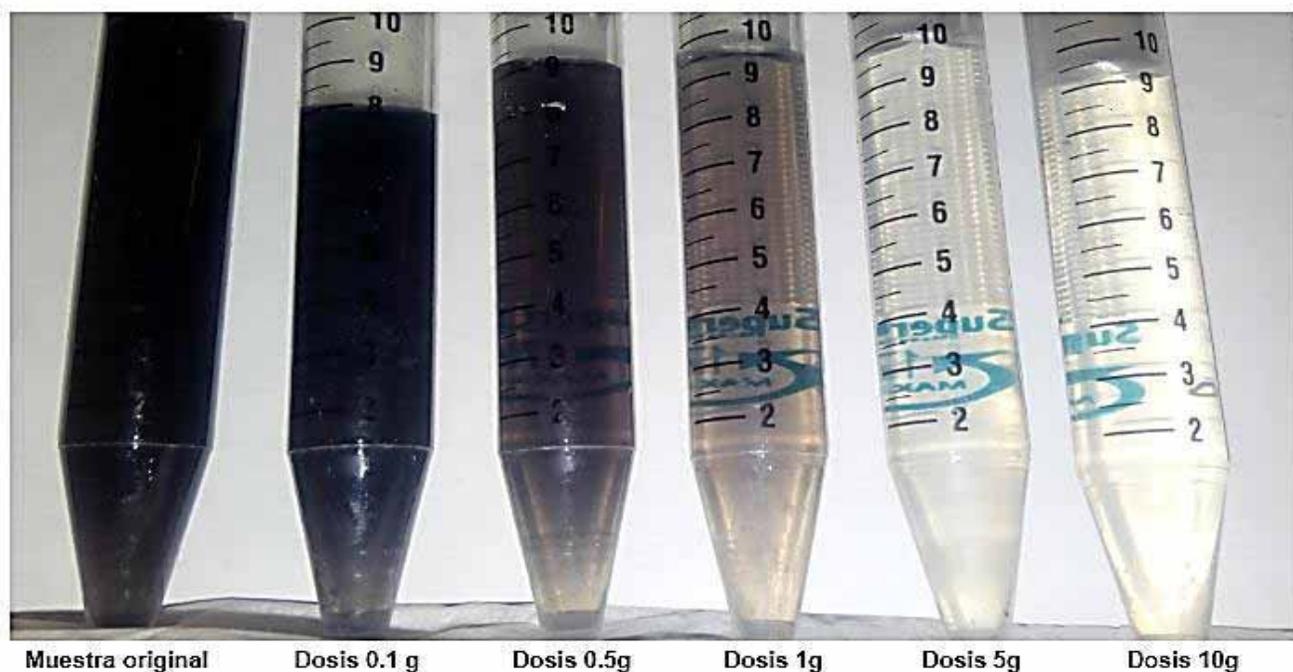


Figura 17. Remoción de color con las distintas cantidades de adsorbente

Después de cuantificar los porcentajes de remoción de color; se analizó la DQO para las cantidades de CAG usadas. Las eficiencias se aprecian a continuación en la Tabla 21.

Tabla 21. DQO para el tercer ensayo de adsorción

DQO para el tercer ensayo de adsorción (50 mL AR, 25°C, pH 10.2)			
MUESTRA	Absorbancias	DQO mg/L	% remoción DQO
0.1g	0.236	671	24.7
0.5g	0.191	540	39.3
1g	0.156	439	50.6
5g	0.129	361	59.4
10g	0.076	208	76.6

De igual manera que en el caso de la remoción de color; se observó que a mayor dosis de CAG, mayor es la remoción de DQO, con un máximo de 76.6% para la dosis de 10g.

Esta tendencia del incremento de la remoción de contaminantes al aumentar la dosis de adsorbente, se debe a que cuando hay más cantidad de carbón activado, también existen más sitios activos disponibles para alojar a las moléculas del adsorbato (Mahmoodi, Salehi, et al., 2011).

Observando los porcentajes de remoción de color y de DQO, se aprecia que las eficiencias en la remoción de color son siempre más altas, que cuando se remueve DQO (%), esto puede ser explicado mediante la selectividad que tiene el carbón activado por determinadas especies, que se encuentran en el colorante (Hou & Huang, 2013).

Las pruebas preliminares aportaron un gran conocimiento técnico ya que gracias a estas hubo una familiarización con el proceso de adsorción ya que:

- Se pudo apreciar la importancia del procedimiento con el cual se separa el sobrenadante. Al usar papel filtro como lo hizo López Hernández en 2017, resultaron remociones bajas de color, posiblemente por esta razón las mayores eficiencias logradas en su estudio se encontraron en el rango de 65% usando 6g de CAG de coco, 1 hora de reacción y 50 mL de agua residual a $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ y pH de 10.
- Se constató que, a mayor dosis de adsorbente, mejores son las eficiencias obtenidas (más sitios activos propensos a retener moléculas del adsorbato)
- Además, se observó que las remociones de color son mayores que las de DQO (selectividad del CAG por especies en el colorante).
- Por otra parte, se comenzó a observar el comportamiento de la adsorción al aplicar diferentes tiempos de reacción.

5.3.2 Pruebas con diferentes cantidades de adsorbente

5.3.2.1 Efecto del tiempo de contacto

El objetivo de este ensayo fue observar el comportamiento de la adsorción al variar el tiempo reacción, y la dosis de CAG (0.1g, 0.5g, 1g, 5g y 10g), para los dos tipos de CAG. En la Tabla 22 se aprecian los resultados.

Tabla 22. Efecto del tiempo de reacción (% de remoción de color)

Efecto del tiempo de reacción (% de remoción de color)						
Tipo de CAG	Tiempo	Cantidad de adsorbente				
		0.1g	0.5g	1g	5g	10g
CAG COCO	0 min	0	0	0	0	0
	5 min	12.38	19.97	29.57	63.37	80.44
	30 min	16.32	23.73	39.29	82.00	90.39
	60 min	16.55	27.31	42.36	83.56	91.03
	120 min	18.69	33.04	56.48	83.91	91.72
	180 min	18.81	33.45	58.16	83.39	91.61
	240 min	19.44	40.68	63.25	84.26	91.90
	300 min	21.76	42.07	64.35	81.83	95.83
	360 min	21.99	44.44	67.59	80.27	96.06
	420 min	24.59	49.59	69.10	83.16	97.97
CAG MADERA	0 min	0	0	0	0	0
	5 min	10.94	25.06	42.53	88.14	96.06
	10 min	14.06	30.32	50.58	90.51	96.41
	30 min	14.76	49.36	70.60	89.53	96.88
	60 min	24.77	65.10	83.91	96.01	97.86
	120 min	32.87	75.46	88.02	96.12	97.92
	180 min	45.72	82.93	90.28	97.97	99.59
	240 min	51.50	86.75	92.30	98.38	99.54
	300 min	53.82	87.15	91.20	96.30	96.99

Se ha elegido exhibir los resultados obtenidos con CAG de coco, y CAG madera, en una sola tabla, para contrastar esta información; de esta manera se hace notar que:

1. Las eficiencias obtenidas con el CAG de madera, superan a las del CAG de coco
2. Estas mejores eficiencias se dan en menores tiempos de reacción

Como ejemplo en la Tabla 23, se muestran los siguientes renglones tomados de la tabla anterior.

Tabla 23. Comparación entre el tiempo de reacción requerido para remover porcentajes similares de color con ambos CAG

Tipo de CAG	Tiempo	Dosis de adsorbente				
		0.1g	0.5g	1g	5g	10g
		% de remoción de color				
CAG COCO	420 min	24.59	49.59	69.10	83.16	97.97
CAG MADERA	30 min	14.76	49.36	70.60	89.53	96.88

Aquí se observa que para remociones similares usando ambos CAG, los tiempos de contacto son mucho menores al usar el de madera (media hora de contacto con CAG de madera contra 7 horas con el de coco).

Para hacer una comparación de manera visual, en la Figura 19 se observa la remoción de color usando ambos CAG.

- El inciso a, muestra la eficiencia de la adsorción usando el carbón de coco, estas remociones son los resultados de la 3era. prueba preliminar con tiempo de reacción de 36 horas. Se eligió usar este ensayo, para observar de forma más notoria la remoción de color en un tiempo prolongado de contacto y compararla contra los resultados usando CAG de madera. Las condiciones

de operación fueron: volumen de agua residual de 50 mL, a $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ y pH de 10.2

- El inciso b; muestra la eficiencia de la adsorción usando el carbón de madera, con un tiempo de reacción de cinco horas, bajo las mismas condiciones de operación citadas en el párrafo anterior.

Cabe señalar que los tubos expuestos pertenecen a las distintas cantidades de adsorbente, de izquierda a derecha 0.1g, 0.5g, 1g, 5g y 10 g.

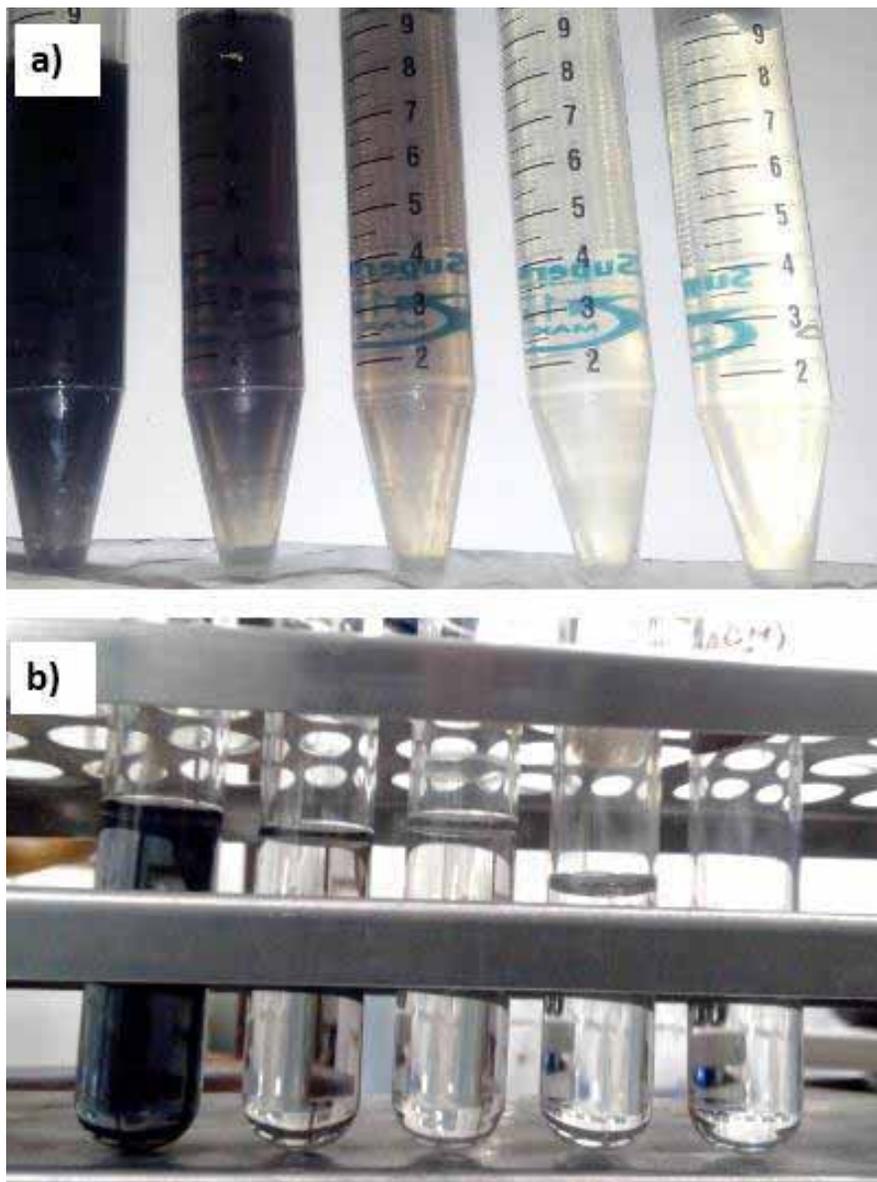


Figura 18. Comparación entre las remociones de color alcanzadas con los dos CAG a) COCO; b) MADERA

Como se aprecia en la Figura 19, las remociones alcanzadas con CAG madera (inciso b), superan a las de coco (inciso a), en un tiempo tres veces menor (5 horas vs. 16 horas). En donde se aprecia mejor este comportamiento es en las cantidades de 0.5g y 1g de adsorbente

Desde esta primera prueba en donde se hace una comparación de resultados entre los dos tipos de CAG, se aprecia claramente que el CAG de madera es más apropiado para tratar esta descarga en particular, ya que se obtienen buenas eficiencias en un tiempo de contacto menor que usando CAG coco.

Referente al comportamiento del proceso adsorptivo al variar el tiempo de contacto, se observó (para ambos CAG) que a medida que transcurrió el tiempo de reacción la remoción de color aumentó, obteniendo las máximas eficiencias en los últimos tiempos de reacción experimentales. Con fines de tomar un tiempo en el cual existieran pocos cambios en las eficiencias y usar este periodo como límite en las siguientes pruebas, se construyeron gráficas, para observar la tendencia de los datos y así encontrar más fácilmente este tiempo (tiempo de equilibrio).

La Figura 20 muestra en el inciso a, la gráfica que fue alimentada con los datos de la Tabla con todas las remociones que se obtuvieron al usar el CAG de coco, y en el inciso b las de madera.

Como se observa en el inciso a de la Figura 20 (remoción con CAG coco), a partir de la 2da. hora los porcentajes de remoción fueron relativamente constantes (valores después de la línea roja); es por eso que se decidió usar este tiempo para el siguiente ensayo de adsorción.

En el caso del carbón activado de madera (inciso b) se analizó que, a partir de la 3era. hora, la variación en las remociones de color fue baja, por lo que se decidió tomar este tiempo para la siguiente prueba (variación de temperatura).

Cabe señalar que para las cantidades más grandes de adsorbente (5g y 10g), el tiempo de equilibrio se alcanzó desde los primeros momentos de reacción.

Efecto del tiempo de reacción

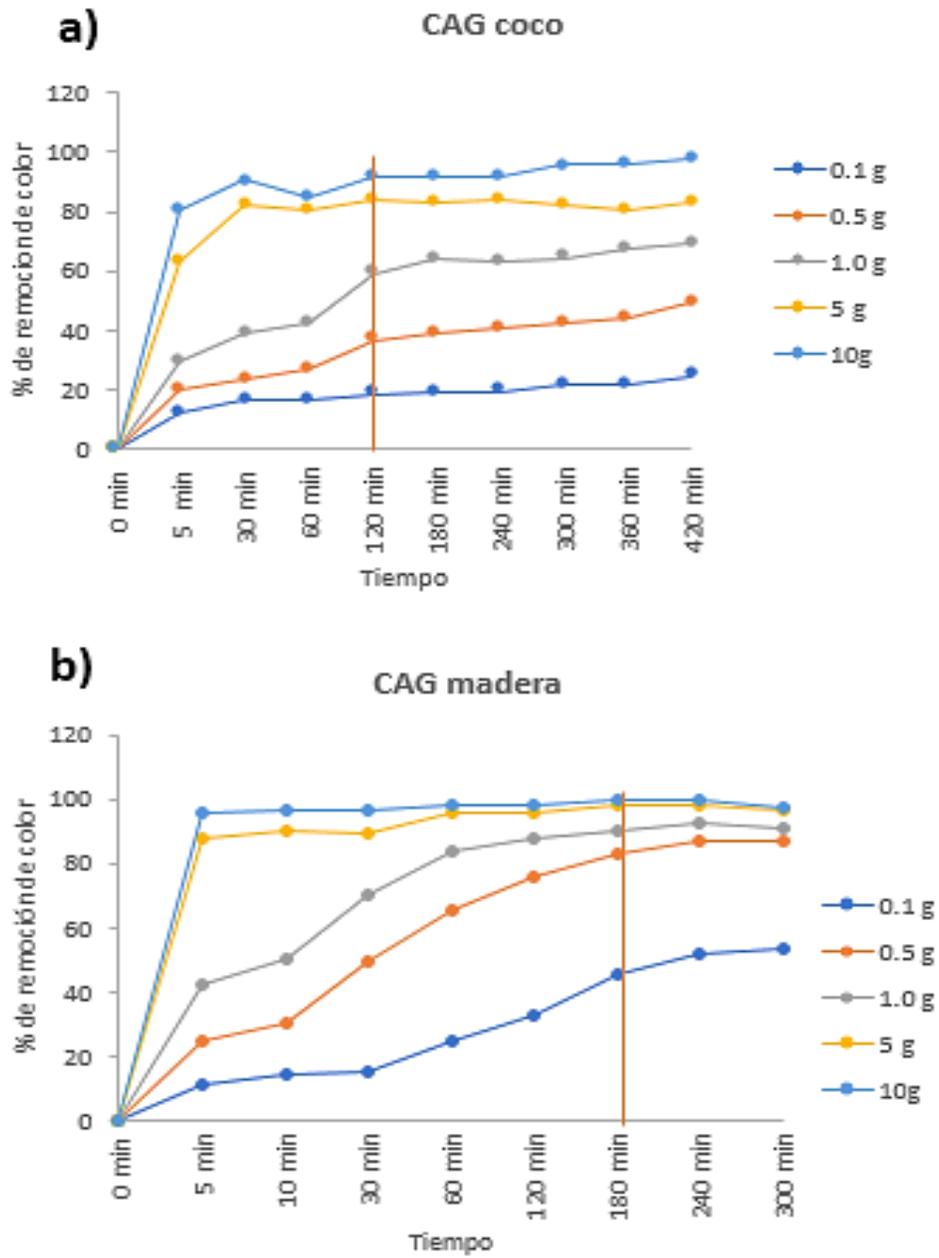


Figura 19. Tiempo de equilibrio para las diferentes dosis de adsorbente a) CAG COCO; b) CAG madera

5.3.2.2 Efecto de la temperatura en condiciones alcalinas

Como se resaltó, los estudios anteriores se realizaron a condiciones de temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$); sin embargo, si se requiere usar este tratamiento en la descarga de una industria textil; se debe tener en cuenta que la temperatura en la descarga es alta en un rango que va de 50°C a 80°C . Por lo anterior se varió la temperatura del AR tomando valores de 60°C y 80°C ; para observar el comportamiento del proceso, se midió la remoción de color y de DQO, usando ambos CAG en el proceso de adsorción. Las remociones de color se muestran en la Tabla 24.

Tabla 24. Efecto de la Temperatura en condiciones alcalinas (% de remoción de color) para ambos CAG

Efecto de la Temperatura en condiciones alcalinas (% de remoción de color)							
Tipo de CAG	Temperatura	Tiempo de reacción	Cantidades de adsorbente				
			0.1g	0.5g	1g	5g	10g
CAG COCO	60°C	5 min	11.40	17.71	24.71	64.41	86.86
		30 min	19.39	53.70	80.09	89.87	94.16
		60 min	21.18	46.88	59.03	86.28	86.46
		120 min	14.53	36.46	56.13	83.10	85.76
	80°C	5 min	10.59	18.00	29.28	64.87	91.09
		30 min	18.69	27.03	67.42	87.44	95.72
		60 min	20.43	28.53	59.38	87.79	96.70
		120 min	18.11	29.75	58.04	89.76	92.48
CAG MADERA	60°C	5 min	19.44	40.74	63.48	95.49	98.61
		30 min	29.75	66.32	86.92	98.78	99.71
		60 min	33.74	72.34	88.37	93.46	96.35
		120 min	46.93	86.63	94.56	98.96	99.77
	80°C	5 min	11.75	29.98	58.62	95.20	99.71
		30 min	23.90	61.34	86.28	98.55	99.59
		60 min	29.28	73.15	88.43	96.64	98.03
		120 min	41.78	86.57	96.01	99.42	99.71
		180 min	50.87	87.33	91.20	98.84	99.54

Uno de los factores que afectan el proceso de adsorción es la temperatura (Schreiber et al., 2007).

En el presente estudio afectó el proceso de manera positiva, ya que se lograron mejores eficiencias que cuando se usó el agua residual a temperatura ambiente. Referente a la temperatura más favorable de las dos probadas para el tratamiento por adsorción; se puede observar en la anterior Tabla 24 que:

- Para las dosis de 0.1g, 0.5g y 1g funciona mejor la temperatura de 60°C
- Para las dosis de 5g y 10 g funciona mejor la temperatura de 80°C

En el caso del CAG de coco la temperatura fue un factor crucial para alcanzar mejores remociones, tanto así que cuando se enfrió la muestra por la agitación de los matraces, el porcentaje de remoción disminuyó (solo para el caso del CAG coco).

Para el caso del CAG de madera, las remociones siempre fueron mejores al usar el agua caliente. Hay que anotar también que estas mejores eficiencias resultaron en un periodo más corto de contacto.

Con la intención de comparar las remociones y los tiempos de reacción tratando el agua residual a temperatura ambiente y tratándola a alta temperatura, se presenta la Tabla 25, todo esto bajo condiciones alcalinas (pH 10.2), para ambos CAG

Tabla 25. Comparación de remociones de color, tiempo de contacto y tipo de adsorbente entre el uso de temperatura ambiente y altas temperaturas (60°C y 80°C) en condiciones alcalinas (pH 10.2)

Comparación de % de remociones de color en relación al tiempo de contacto y tipo de adsorbente con temperatura ambiente y altas temperaturas (60°C y 80°C) en condiciones alcalinas (pH 10.2)							
Tipo de CAG	Temperatura	Tiempo	0.1g	0.5g	1g	5g	10g
CAG COCO	T. amb. (25°C ± 3°C)	420 min	24.59	49.59	69.10	83.16	97.97
		30 min	16.32	23.73	39.29	82.00	90.39
	60°C	30 min	19.39	53.70	80.09	89.87	94.16
	80°C	30 min	18.69	27.03	67.42	87.44	95.72
CAG MADERA	T. amb.	300 min	53.82	87.15	91.20	96.30	96.99
		180 min	45.72	82.93	90.28	97.97	99.59
	60°C	180 min	54.11	88.43	93.00	99.25	100.00
	80°C	180 min	50.87	87.33	91.20	98.84	99.54

CAG coco

La mayoría de las remociones de color obtenidas en 7 horas (420 min) con el agua residual a temperatura ambiente, quedaron por debajo de las reportadas en media hora con la muestra a 60°C, además al usar el agua caliente ya sea con la temperatura de 60°C o con la de 80°C, las eficiencias fueron mayores que al tratarla a 25°C ± 3°C en el mismo tiempo de reacción de 30 minutos. Esto es más evidente para las dosis de 0.5g y 1g.

CAG madera

De igual manera que en el caso del tratamiento con CAG coco, la remoción de color aumentó y el tiempo de reacción disminuyó con el incremento de la temperatura. Ejemplo de esto, se observa en que a las 3 horas (180 min) de reacción se obtienen eficiencias ligeramente superiores a las registradas en un tiempo de 5 horas de contacto (300 min).

Por otro lado, las eficiencias siguen siendo siempre mayores al usar el CAG de madera que al usar CAG coco, aplicando las mismas condiciones de operación, un ejemplo, se muestra la siguiente Tabla 26.

Tabla 26. Comparación de las remociones de color obtenidas con cada CAG en 5 min de contacto con condiciones a temperaturas altas y pH alcalino

Temperatura	Tiempo	Tipo de CAG	Dosis de adsorbente				
			0.1g	0.5g	1g	5g	10g
			% de remoción de color				
60°C	5 min	Coco	11.40	17.71	24.71	64.41	86.86
		Madera	19.44	40.74	63.48	95.49	98.61

Al igual que en la prueba pasada de “efecto del tiempo de reacción”, en el presente ensayo, se eligió un tiempo en el cual las remociones no variaran en gran medida.

En la Figura 21, se muestran las gráficas de las remociones de color con las temperaturas experimentales de 60°C y 80°C. la línea simboliza que a partir de ese tiempo las remociones no presentan grandes cambios, por lo que se elige tomar dicho tiempo para aplicarlo en la siguiente prueba.

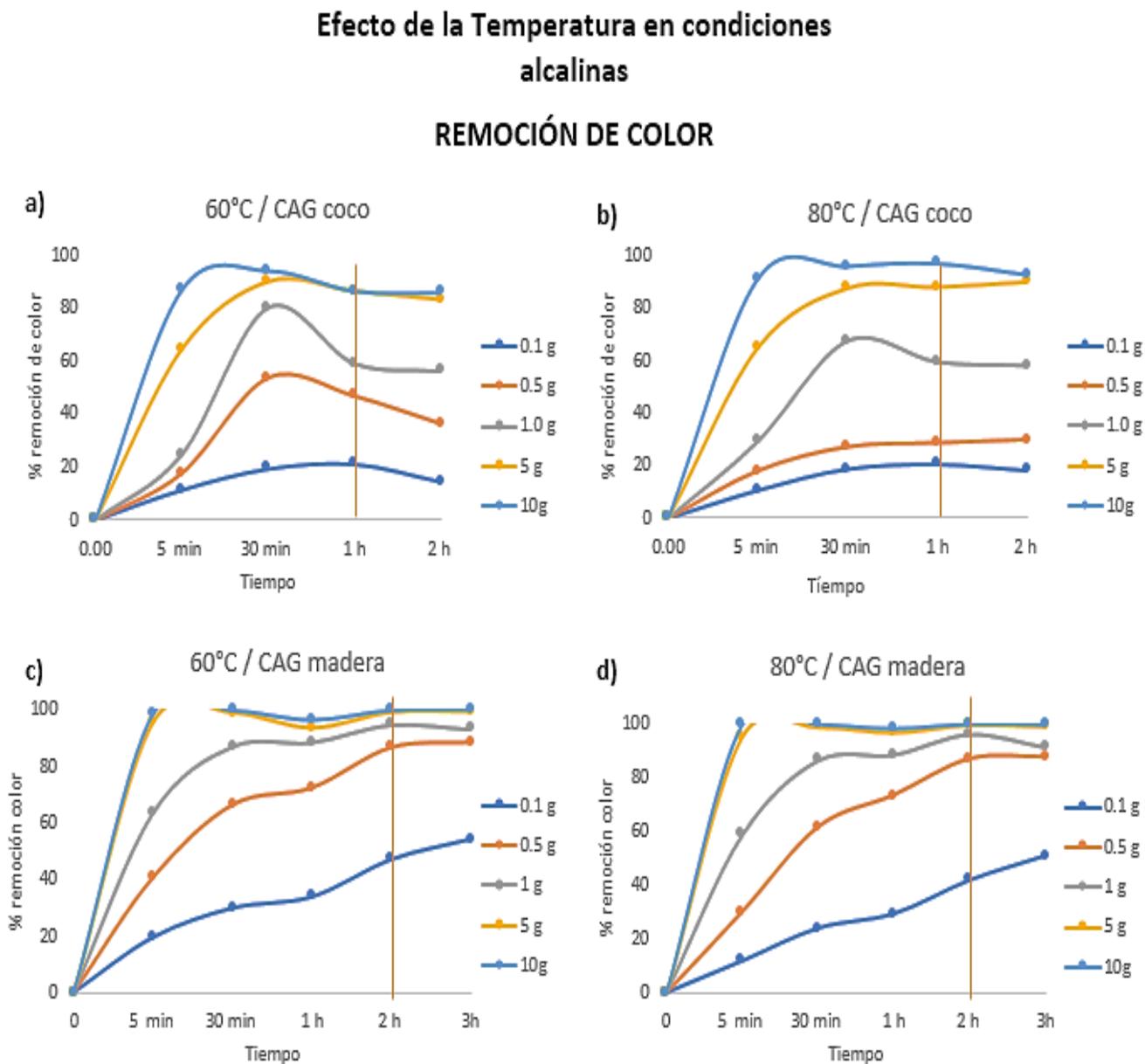


Figura 20. Efecto de la temperatura bajo condiciones alcalinas en la remoción de color para ambos CAG. a) 60°C-CAG COCO; b) 80°C- CAG COCO; c) 60°C-CAG MADERA; d) 80°C- CAG MADERA

En la presente prueba se decidió tomar el tiempo de 1 hora para el caso del CAG coco, ya que después de ese tiempo, hubo en algunos casos un decremento en la remoción de color, posiblemente por el enfriamiento del agua residual. Para el caso del CAG de madera se tomó un tiempo de 2 horas ya que como se observa en la Figura 21, en ese periodo de tiempo hubo cambios pequeños en las remociones de color.

Para el caso de la remoción de DQO, se obtuvieron tendencias similares que, en la remoción de color, solamente que las remociones de este parámetro, fueron menores que al remover color.

En la Figura 22 se observan los porcentajes de remoción de este parámetro.

Al remover DQO se obtiene información importante que se enlista en los siguientes puntos:

- En todos los casos la remoción de la demanda química de oxígeno es menor que la remoción de color, sin embargo, los datos presentan tendencias parecidas, ya que para el caso del CAG de coco, cuando se enfrió la muestra, decrecieron las eficiencias, no así para el caso de CAG de madera, ya que al igual que en la remoción de color, las eficiencias siempre fueron mejores conforme paso el tiempo.
- El tiempo de equilibrio fue igual que en la remoción de color (1 hora para el caso del carbón activado granular de coco y de 2 horas para el de madera).
- Las remociones de DQO obtenidas con CAG de madera fueron mejores que las reportadas usando CAG de coco.
- Las eficiencias al remover DQO con el agua residual a altas temperaturas en un tiempo de reacción de 30 min fueron comparables con las removidas con la muestra temperatura ambiente y un tiempo de reacción de 36 horas (3ra. Prueba preliminar de adsorción).

Efecto de la Temperatura en condiciones alcalinas

REMOCIÓN DE DQO

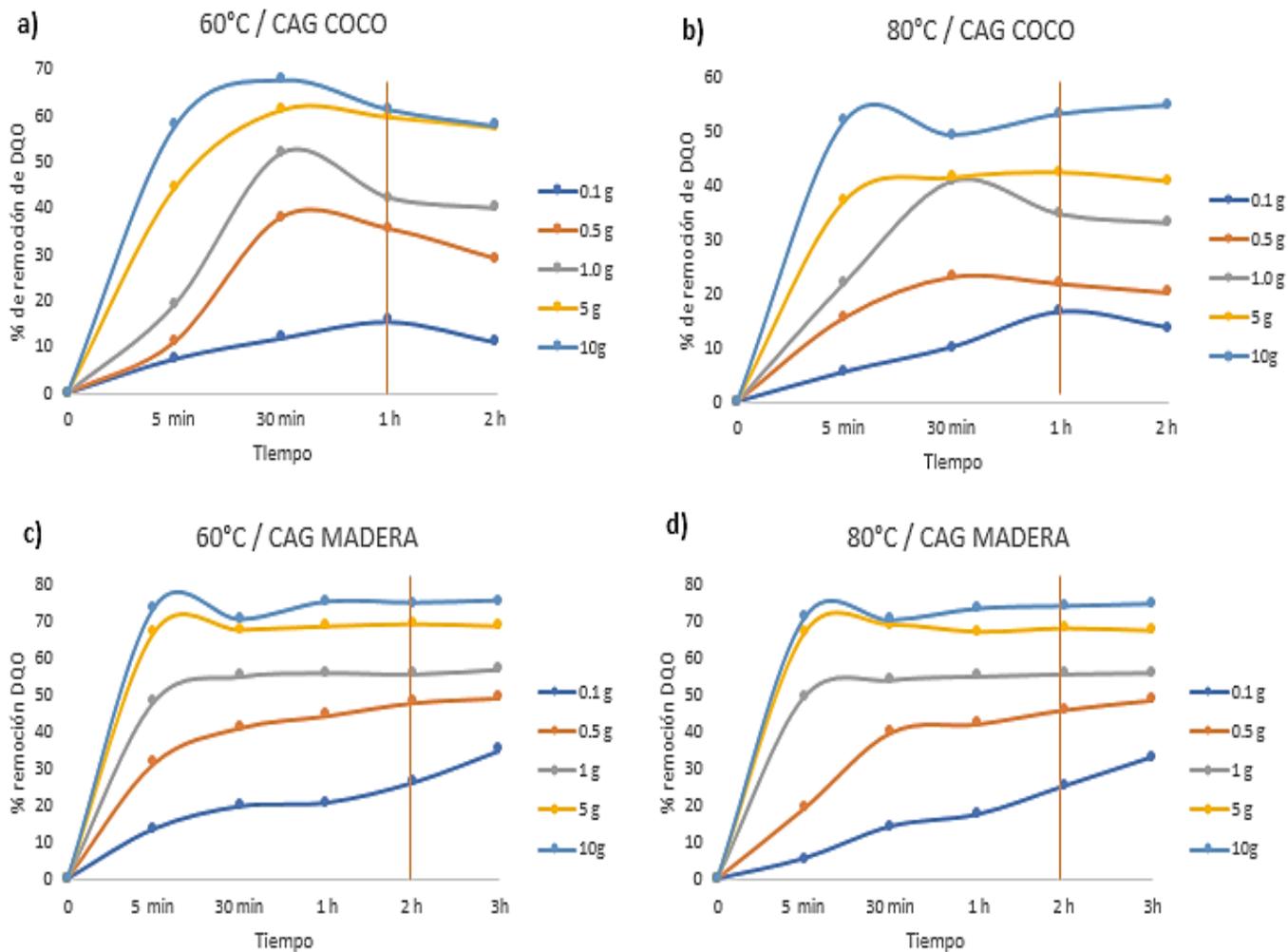


Figura 21. Efecto de la temperatura bajo condiciones alcalinas en la remoción de DQO para ambos CAG.
 a) 60°C-CAG COCO; b) 80°C- CAG COCO; c) 60°C-CAG MADERA; d) 80°C- CAG MADERA

5.3.2.3 Efecto de la temperatura bajo condiciones ácidas y neutras

Después de observar un incremento en las eficiencias de color y DQO, al incrementar la temperatura de la muestra con un pH alcalino (10.2); surgió el cuestionamiento de observar el comportamiento del proceso de adsorción al variar el parámetro de pH aplicando condiciones de pH ácido y neutro, bajo las temperaturas de 60°C y 80°C.

La Tabla 28 reúne todos los resultados obtenidos de las remociones de color, haciendo una comparación de las eficiencias alcanzadas con:

- Dos tipos de CAG (coco y madera)
- Diversas cantidades de CAG
- Diferentes tiempos de reacción
- Temperaturas experimentales de 60°C y 80°C
- Valores de pH de 2 y de 7

Con la intención de dar un panorama de lo obtenido en esta prueba se presentan los siguientes puntos:

- Las remociones de color obtenidas con CAG de madera al igual que en las pruebas de Efecto de Tiempo de reacción y Efecto de la Temperatura en condiciones alcalinas, presentaron mucho mejores valores que al tratar la descarga con CAG de coco.
- Al variar el pH a condiciones ácidas y neutras resultaron eficiencias por debajo de las obtenidas con pH alcalino solo para el caso del tratamiento con CAG de coco. Al usar CAG de madera en condiciones de pH ácido, las remociones de color lograron incrementar significativamente, sin embargo, en condiciones neutras los resultados quedan por debajo de los obtenidos con pH alcalino.

Tabla 27. Efecto de la temperatura en condiciones acidas y neutras para ambos CAG

Efecto de la Temperatura en condiciones acidas y neutras						
Tipo CAG	Dosis	Tiempo	pH 2		pH 7	
			60°C	80°C	60°C	80°C
			% de remoción	% de remoción	% de remoción	% de remoción
CAG COCO	0.1g	5 min	16.49	13.77	5.50	6.19
		10 min	16.38	14.00	6.02	6.37
		30 min	17.71	16.32	6.71	6.77
		1 h	23.61	19.21	7.47	7.29
	0.5 g	5 min	27.49	30.44	8.22	8.80
		10 min	30.90	31.89	11.98	9.61
		30 min	38.19	38.95	14.70	12.50
		1 h	44.73	47.16	19.56	18.87
	1 g	5 min	35.76	31.42	11.98	12.44
		10 min	42.42	39.24	15.22	13.83
		30 min	44.16	48.21	19.62	18.81
		1 h	54.28	51.16	38.54	22.16
	5 g	5 min	70.49	72.28	56.08	51.68
		10 min	82.18	80.90	69.68	59.84
		30 min	88.83	92.01	86.46	76.45
		1 h	86.92	93.98	91.32	82.35
	10 g	5 min	95.37	95.08	87.56	89.06
		10 min	97.11	97.51	91.44	92.01
		30 min	97.34	97.51	96.01	95.66
		1 h	98.32	98.50	97.86	97.57
CAG MADERA	0.1g	5 min	24.19	25.93	4.80	4.28
		30 min	36.40	35.47	8.51	6.60
		1h	49.65	58.16	24.94	26.39
		2h	57.87	49.83	25.12	15.86
	0.5 g	5 min	48.73	48.32	25.46	23.90
		30 min	72.57	71.35	53.76	53.88
		1h	86.75	90.86	68.69	70.83
		2h	91.38	92.25	75.00	75.75
	1 g	5 min	68.52	70.83	56.71	52.66
		30 min	90.63	92.59	81.25	81.66
		1h	95.83	94.33	87.44	89.06
		2h	96.82	98.90	90.68	93.69
	5 g	5 min	99.31	92.42	97.16	97.22
		30 min	99.31	92.65	99.25	99.31
		1h	99.25	94.16	99.19	98.96
		2h	99.25	95.20	99.19	98.78
	10 g	5 min	98.96	99.02	98.90	99.25
		30 min	99.02	99.07	99.07	99.19
		1h	99.31	99.19	99.25	99.31
		2h	99.42	99.42	99.36	99.36

Como se ha observado en la Tabla 27:

- Las remociones al usar pH 7 son inferiores que al usar pH 2, principalmente para las dosis de 0.1g, 0.5g y 1g con ambos CAG.
- Para el caso del tratamiento con CAG de coco, la variación de pH en condiciones de agua residual a alta temperatura, no significó la consecución de mejores remociones, ya que por el contrario estas decrecieron en comparación con las condiciones de pH alcalino.
- El tratamiento de la descarga con CAG de madera, y pH ácido, favoreció notablemente el proceso de adsorción, con ambas temperaturas de prueba, estas mejores eficiencias se obtuvieron en menores tiempos de reacción.
- La variación de pH y temperatura afecta sobre todo a las dosis de 0.1g, 0.5g y 1g.
- Los resultados muestran en todas las pruebas realizadas, que el CAG de madera es el mejor adsorbente (de los dos tipos probados) obteniéndose remociones superiores y tiempos de contacto menores que al usar CAG coco bajo las mismas condiciones de operación.

Para observar la tendencia de los datos y visualizar lo anterior expuesto, en la Figura 23 se muestran las gráficas obtenidas con cada variación de parámetros, tratando el agua residual textil con CAG de coco.

Claramente se aprecia que el tratamiento con pH neutro no es favorable al usar las cantidades de adsorbente más pequeñas.

En la Figura 24 se han concentrado los datos del tratamiento con CAG de madera.

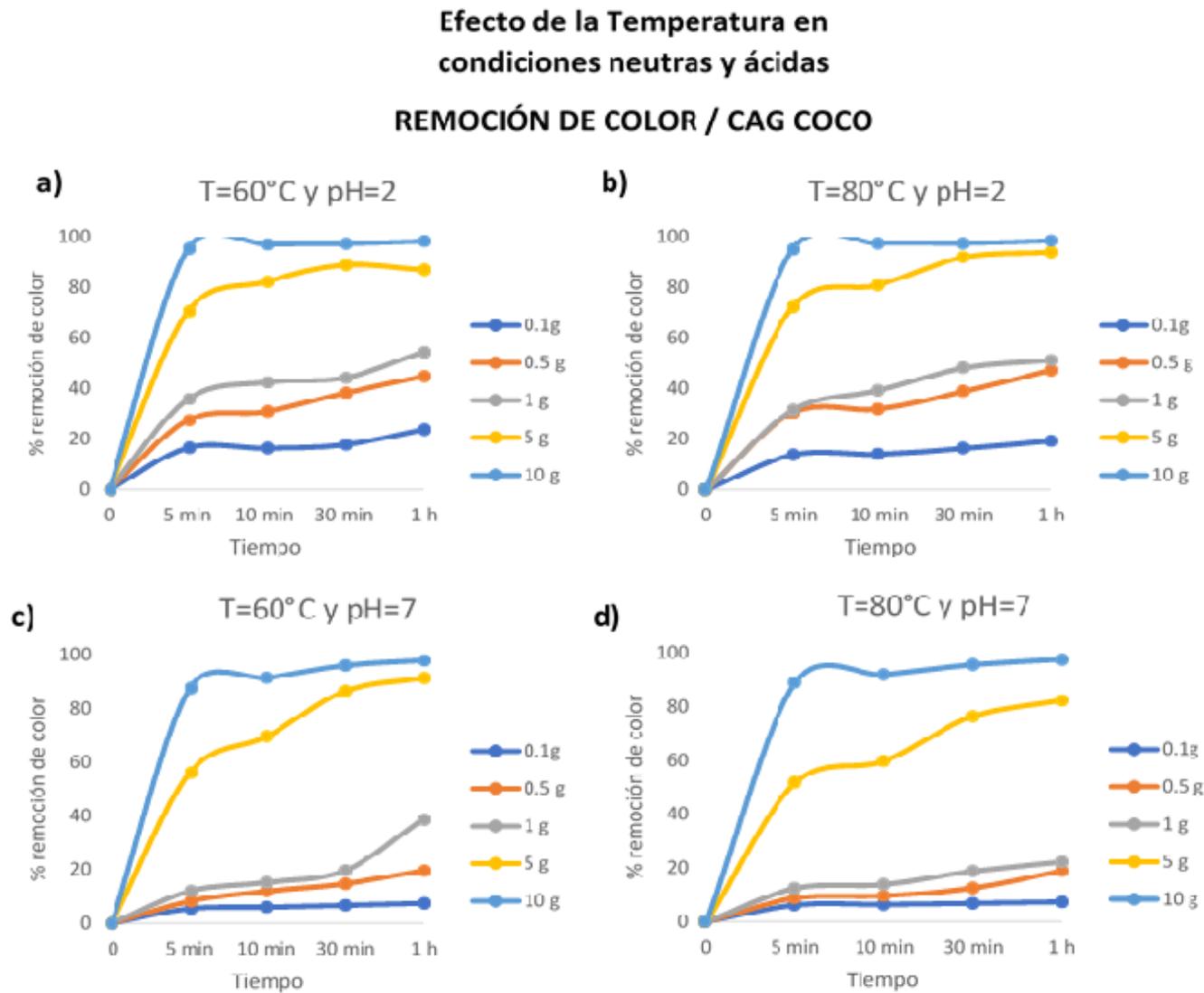


Figura 22. Efecto de la temperatura bajo condiciones neutras y ácidas en la remoción de color para CAG COCO. a) 60°C y pH 2; b) 80°C y pH 2; c) 60°C y pH 7; d) 80°C y pH 7

Efecto de la Temperatura en condiciones neutras y ácidas

REMOCIÓN DE COLOR / CAG MADERA

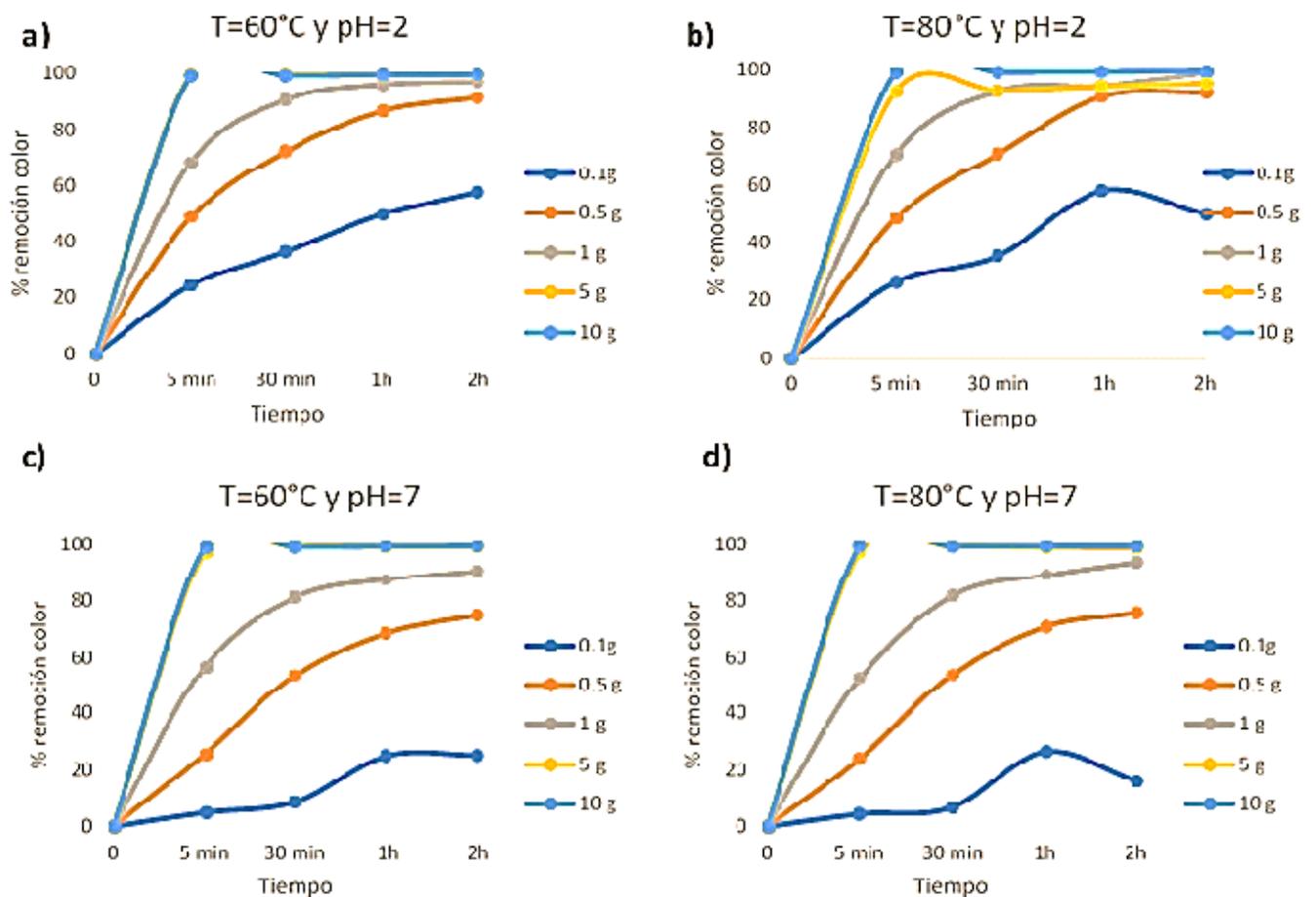


Figura 23. Efecto de la temperatura bajo condiciones neutras y ácidas en la remoción de color para CAG MADERA. a) 60°C y pH 2; b) 80°C y pH 2; c) 60°C y pH 7; d) 80°C y pH 7

Ahora se mostrarán los resultados de la remoción de DQO en las Figuras 25 (CAG coco) y 26 (CAG madera).

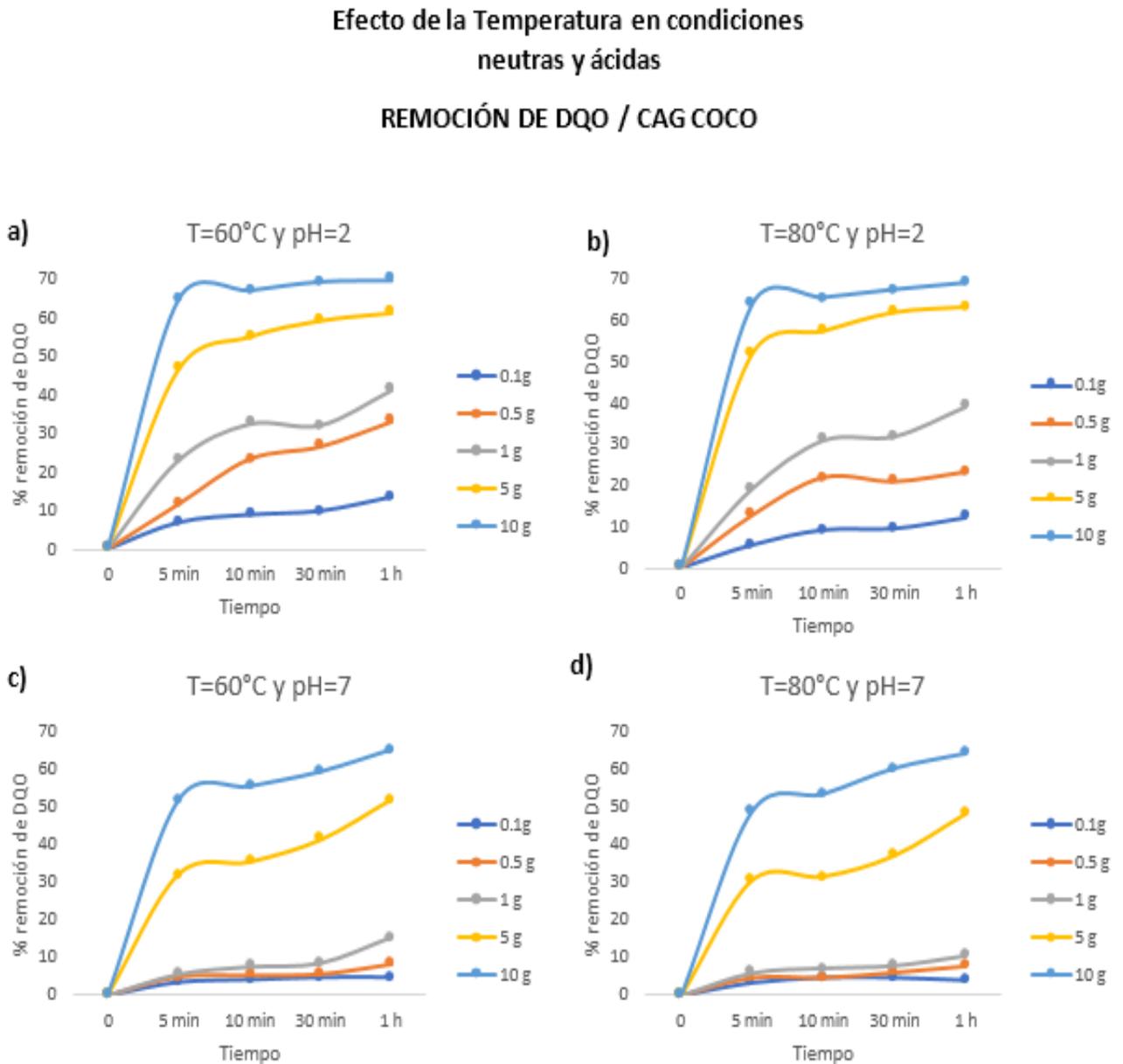


Figura 24. Efecto de la temperatura bajo condiciones neutras y ácidas en la remoción de DQO para CAG COCO. a) 60°C y pH 2; b) 80°C y pH 2; c) 60°C y pH 7; d) 80°C y pH 7

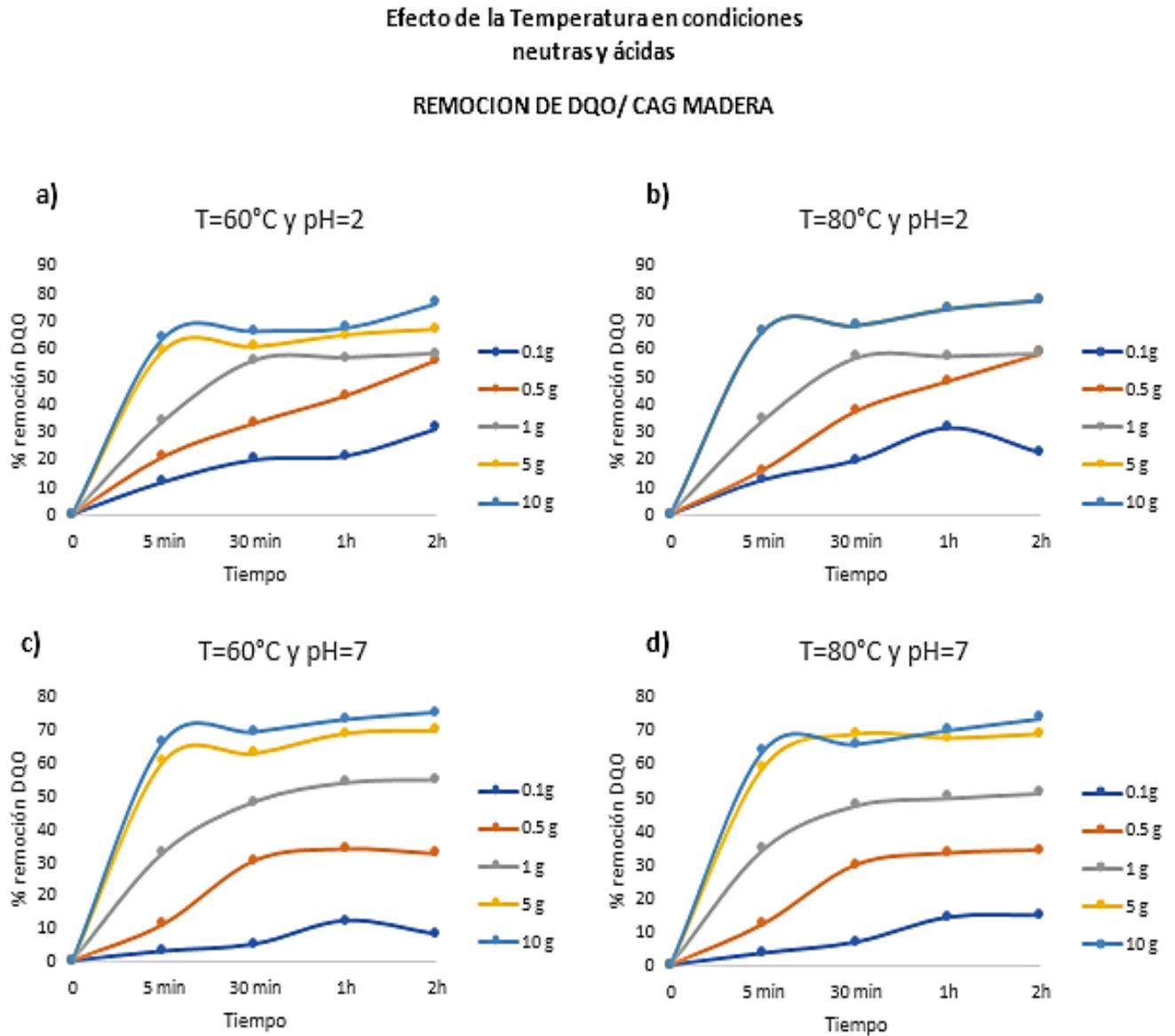


Figura 25. Efecto de la temperatura bajo condiciones neutras y ácidas en la remoción de DQO para CAG MADERA. a) 60°C y pH 2; b) 80°C y pH 2; c) 60°C y pH 7; d) 80°C y pH 7

5.3.2.4 Determinación de las condiciones más favorables para el proceso de adsorción

Con la intención de aclarar los resultados obtenidos en el presente estudio, se hace un análisis comparando la información obtenida en pruebas pasadas.

1. Comparación entre el uso de temperaturas altas (60°C y 80°C) y temperatura ambiente (25°C ± 3°C) bajo pH alcalino (Figura 27).

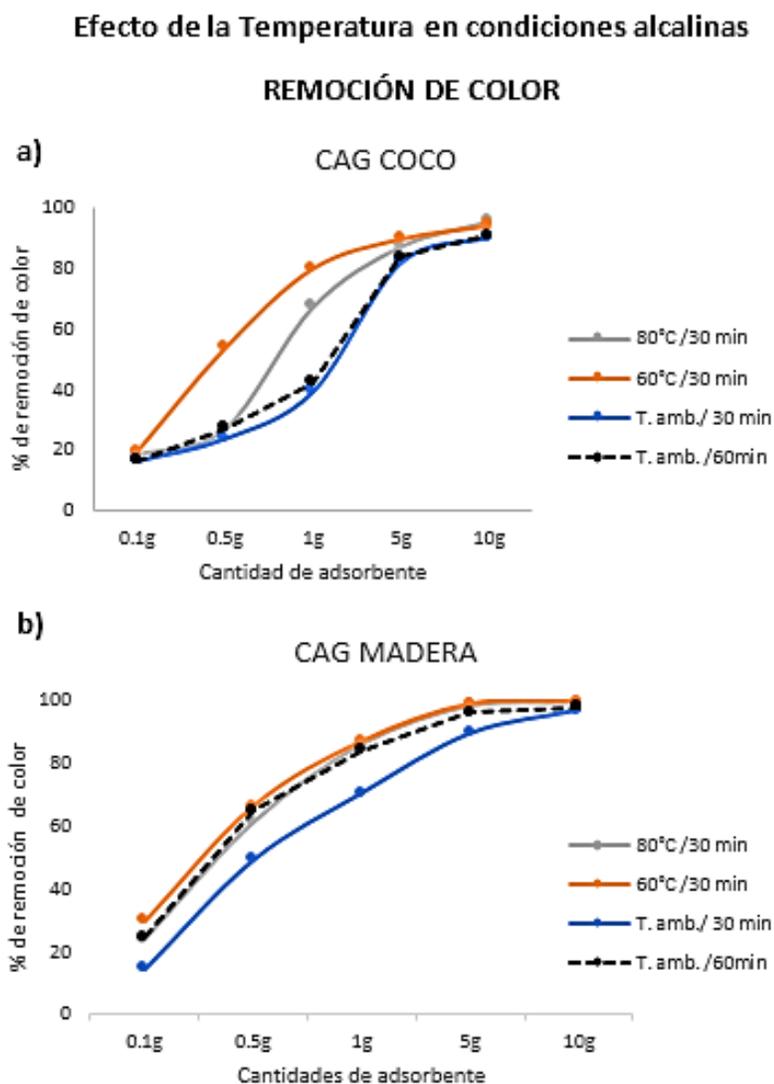


Figura 26. Comparación de las remociones de color en el uso de las temperaturas experimentales a) CAG COCO; b) CAG MADERA

Las remociones de color, fueron superiores al tratar la descarga textil, con temperaturas altas, que al tratarla a temperatura ambiente, además mediante la aplicación de las temperaturas de 60°C y 80°C, se lograron eficiencias incluso por arriba de las obtenidas en tiempos de contacto más largos aplicando temperatura ambiente. Todo esto se observa en la Figura 27.

(Mejores eficiencias en menores tiempos de reacción)

2. Comparación entre el uso de temperaturas altas (60°C y 80°C) bajo distintas condiciones de pH.

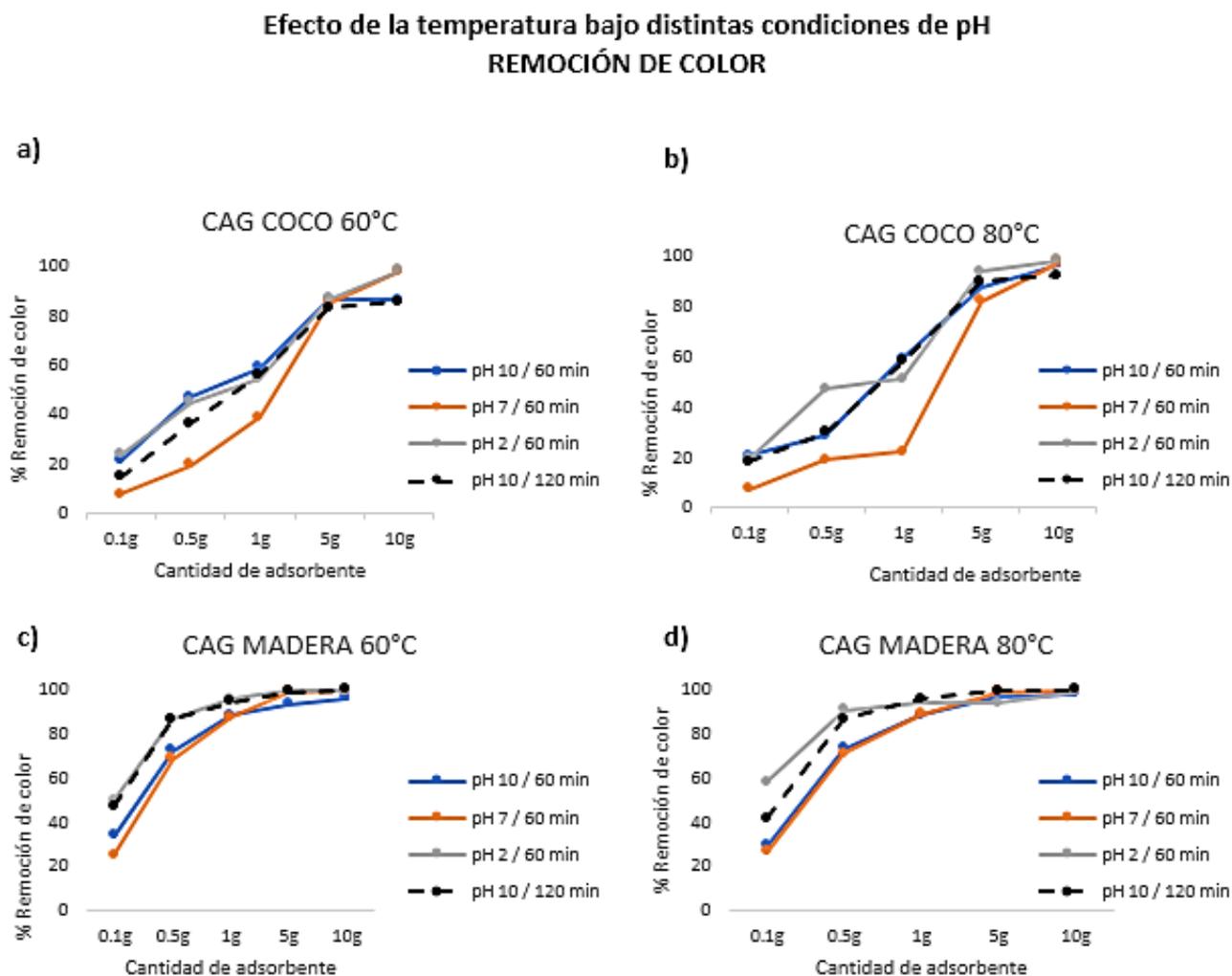


Figura 27. Comparación de las remociones de color en el uso de las temperaturas altas y pH's experimentales a) 60°C CAG COCO; b) 80°C CAG COCO; c) 60°C CAG MADERA; d) 80°C CAG MADERA

Como se observa en la Figura 28 las remociones al tratar el agua residual con pH neutro, siempre estuvieron por debajo de las obtenidas al usar pH ácido y también al usar pH alcalino, esto es más evidente para las dosis de 0.1 g, 0.5g y 1g usando ambos tipos de CAG.

El pH que presenta las mejores eficiencias de remoción es el de 2, estas buenas remociones se obtuvieron en tiempos menores de contacto.

3. Comparación entre tipo de CAG

Como se observó a lo largo de todas las pruebas anteriores la aplicación del CAG de madera ofreció mejores remociones de contaminantes y en menor tiempo de contacto, que al usar CAG de coco. La Figura 29 resalta lo anterior expuesto.

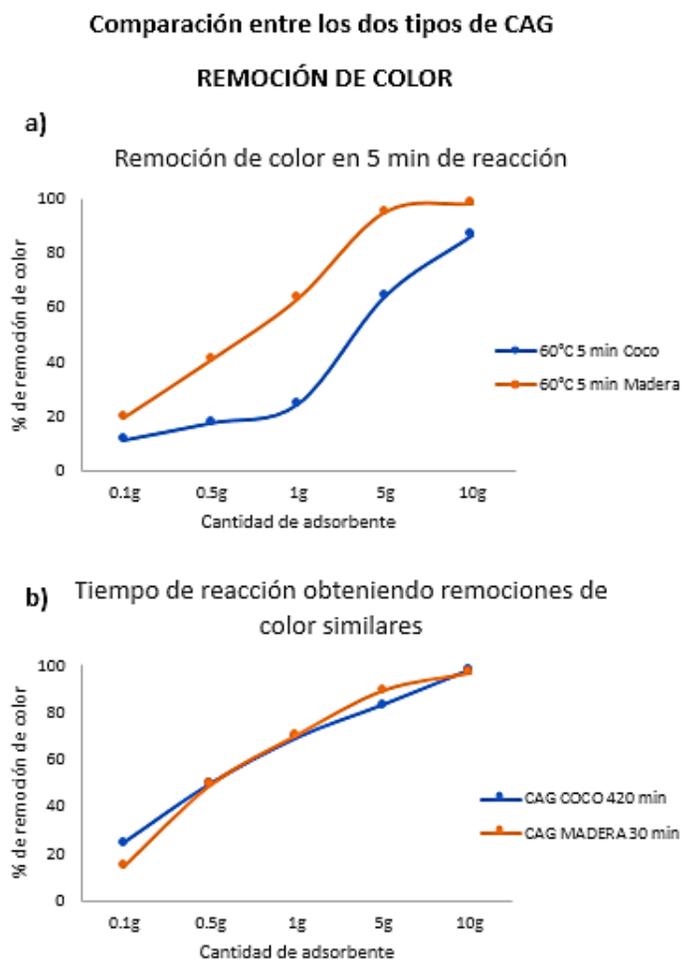


Figura 28. Comparación entre las remociones de color con los dos tipos de CAG para un tiempo de reacción de 5 min

5.3.3 Pruebas confirmativas

Con la intención de confirmar las condiciones favorables de operación, se realizaron pruebas confirmatorias con todas las combinaciones posibles de condiciones de operación, con un tiempo de reacción de 1 hora aplicado a todas las pruebas. Los resultados se presentan en la Tabla 28.

Tabla 28. Todas las combinaciones posibles de condiciones de operación, para pruebas confirmativas/remoción de color

Todas las combinaciones posibles de condiciones de operación REMOCIÓN DE COLOR Y DQO							
pH experimental	Cantidad de adsorbente	% Remoción de Color			% de Remoción de DQO		
		Temperaturas experimentales					
		25°C	60°C	80°C	25°C	60°C	80°C
pH=10.2	0.1	44.04	44.39	44.79	21.06	26.87	19.75
	0.5	64.70	69.33	68.58	47.39	43.12	48.96
	1	73.09	83.68	83.04	52.33	54.02	60.49
	5	97.28	98.09	98.73	76.15	81.50	78.43
	10	98.96	98.55	99.19	81.20	88.32	86.89
pH=2	0.1	47.97	52.78	52.84	17.69	27.99	36.08
	0.5	73.26	79.05	76.27	46.19	54.20	48.36
	1	83.74	89.47	88.83	62.37	68.51	64.24
	5	99.02	99.19	98.90	78.36	84.27	84.61
	10	99.13	98.78	99.13	88.39	86.93	82.96
pH=7	0.1	41.72	48.67	44.33	24.58	17.43	24.55
	0.5	67.01	72.74	75.17	41.85	46.23	42.22
	1	77.78	76.62	86.92	59.52	50.53	60.12
	5	84.84	86.75	98.96	74.46	77.38	73.45
	10	98.55	97.69	98.90	60.83	84.27	82.33

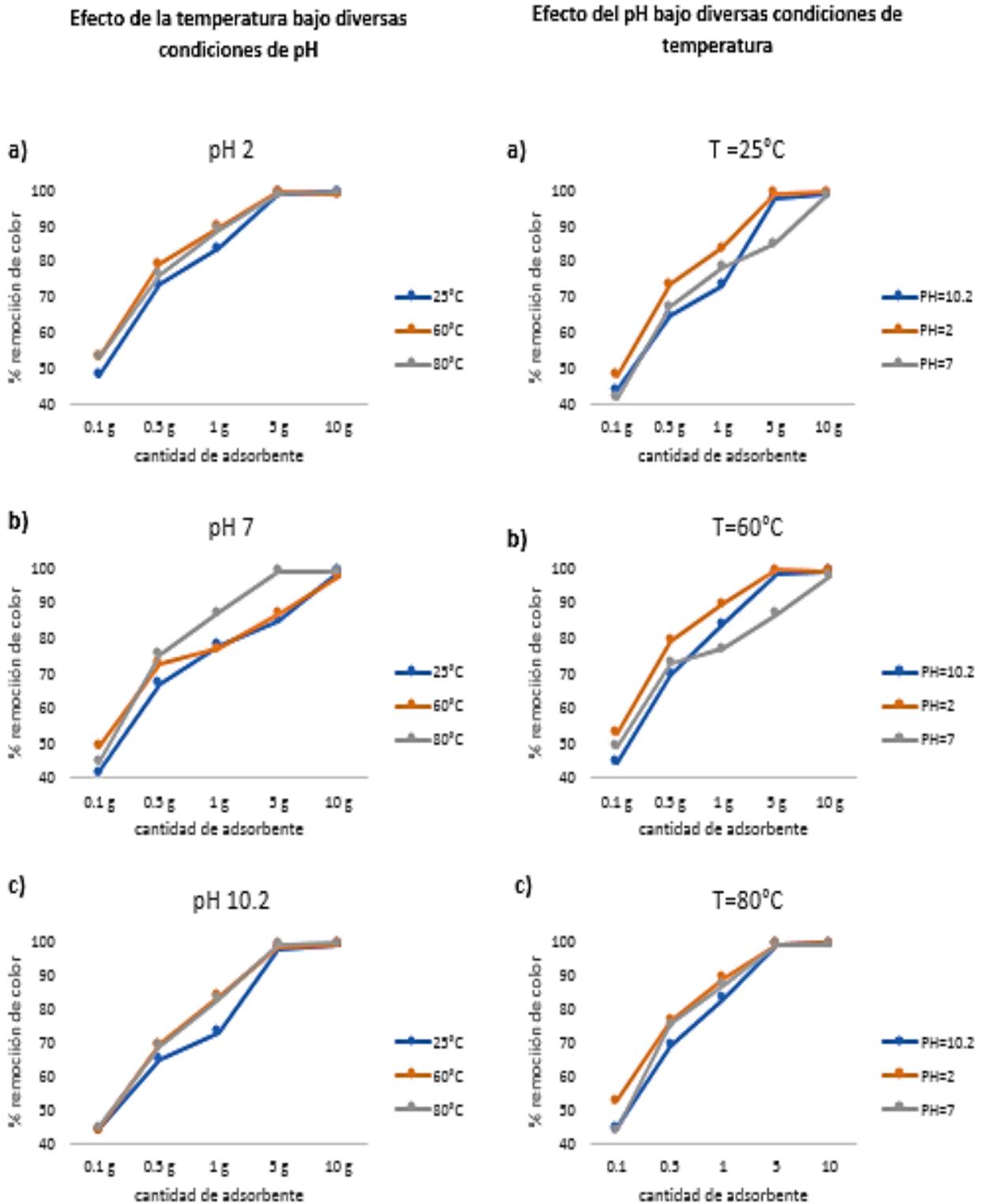


Figura 29. Todas las combinaciones posibles de condiciones de operación, para pruebas confirmativas/remoción de color

5.4 Pruebas de regeneración del CAG saturado

5.4.1 Regeneración con H₃PO₄

La regeneración química con ácido fosfórico se hizo por duplicado, los resultados de remoción de contaminantes de las dos pruebas se muestran a continuación en las Tablas 29 (coco) y en la Tabla 30 (madera).

CAG coco

Tabla 29. Resultados de regeneración química con Ácido Fosfórico CAG coco

COMPARACIÓN DE REMOCIONES DE COLOR Y DQO ENTRE CAG DE COCO DEL FABRICANTE Y REGENERADO CON H ₃ PO ₄						
Cantidad de CAG	Fabricante		1er. Regeneración		2da. Regeneración	
	Color	DQO	Color	DQO	Color	DQO
0.1g	26.22	43.31	28.65	63.17	31.89	57.39
0.5g	30.09	59.90	43.75	74.73	39.64	68.23
1g	42.13	69.22	56.02	78.06	52.66	73.91
5g	85.42	79.44	89.58	88.85	90.80	85.37
10g	94.04	86.56	98.96	93.77	95.14	88.59

CAG madera

Tabla 30. Resultados de regeneración química con Ácido Fosfórico CAG madera

COMPARACIÓN DE REMOCIONES DE COLOR Y DQO ENTRE CAG DE MADERA DEL FABRICANTE Y REGENERADO CON H ₃ PO ₄						
Cantidad de CAG	Fabricante		1er. Regeneración		2da. Regeneración	
	Color	DQO	Color	DQO	Color	DQO
0.1g	47.74	49.25	35.59	62.38	35.53	57.01
0.5g	82.64	77.60	75.87	79.12	65.74	70.12
1g	95.66	88.39	89.81	86.26	76.27	77.72
5g	99.59	97.60	97.05	96.07	95.02	87.96
10g	99.48	99.25	99.13	96.57	99.19	93.09

5.4.2 Regeneración con KOH

Los resultados de la regeneración química con hidróxido de potasio, se muestran a continuación en las Tablas 31 y 32 (coco y madera respectivamente):

CAG coco

Tabla 31. Resultados de regeneración química con Hidróxido de Potasio CAG coco

COMPARACIÓN DE REMOCIONES DE COLOR Y DQO ENTRE CAG DE COCO DEL FABRICANTE Y REGENERADO CON KOH				
Cantidad de CAG	Fabricante		Regeneración con KOH	
	Color	Color	Color	DQO
0.1g	26.22	26.22	23.84	59.81
0.5g	30.09	30.09	37.04	64.92
1g	42.13	42.13	65.16	77.03
5g	85.42	85.42	97.22	84.03
10g	94.04	94.04	99.07	85.42

CAG madera

Tabla 32. Resultados de regeneración química con Hidróxido de Potasio CAG madera

COMPARACIÓN DE REMOCIONES DE COLOR Y DQO ENTRE CAG DE MADERA DEL FABRICANTE Y REGENERADO CON KOH				
Cantidad de CAG	Fabricante		Regeneración con KOH	
	Color	DQO	Color	DQO
0.1g	47.74	47.74	19.97	61.35
0.5g	82.64	82.64	50.87	61.37
1g	95.66	95.66	77.31	70.87
5g	99.59	99.59	95.02	76.72
10g	99.48	99.48	99.31	82.30

5.5 Pruebas con 0.5g, 1g, 2g, 3g y 4g de CAG de madera

Al analizar las remociones en la determinación de las condiciones favorables para la adsorción, se observó que las cantidades de 0.1g, 5g y 10g fueron inadecuadas para tratar el agua residual del presente estudio (por ser o muy pequeña o muy grandes).

Es por eso que se hizo una última prueba con cantidades que se ajustaran mejor a los requerimientos de adsorbente para el tratamiento de la descarga de agua residual textil. Las cantidades probadas fueron 0.5, 1g, 2g, 3g y 4g. A continuación, se presentan los resultados de las remociones de color y DQO en las Tablas 33 y 34 respectivamente.

COLOR

Tabla 33. % Remoción de color usando dosis de 0.5, 1g, 2g, 3g y 4g de CAG de madera

% Remoción de color usando dosis de 0.5, 1g, 2g, 3g y 4g de CAG de madera					
Cantidad de adsorbente	5 min	30 min	1h	2h	3h
0.5	56.89	76.97	81.25	84.78	90.86
1	71.18	93.00	94.50	83.68	96.99
2	86.40	96.30	97.74	96.59	98.73
3	91.84	95.54	98.90	97.80	99.02
4	94.91	98.21	99.25	99.59	99.42

DQO

Tabla 34. % Remoción de DQO usando dosis de 0.5, 1g, 2g, 3g y 4g de CAG de madera

% Remoción de DQO usando dosis de 0.5, 1g, 2g, 3g y 4g de CAG de madera					
Cantidad de adsorbente	5 min	30 min	1h	2h	3h
0.5	68.18	65.26	60.06	53.57	27.60
1	66.88	68.51	63.31	101.30	101.30
2	78.90	81.82	80.19	74.35	56.82
3	83.44	83.12	83.44	76.95	63.31
4	78.57	86.36	85.39	83.77	67.86

5.6 Discusión de Resultados

Una vez reportados los resultados anteriores, se hace una discusión de los mismos.

Caracterización de la muestra de agua residual

Después de llevar a cabo las pruebas pertinentes para conocer las características que presentó la descarga del teñido textil, se resaltan los siguientes puntos:

- La muestra de agua residual presentó condiciones alcalinas (pH 10.2), por las sustancias alcalinas usadas en el proceso.
- Temperatura alta (60°C), por los requerimientos para ennoblecir y teñir la tela (al muestrear la descarga se veía el vapor).
- El color que presentó tiene una longitud de onda con un máximo de 555 nm lo que corresponde a color rojo-purpura según diagramas CIE, el cual es una mezcla de varios (30% de pureza- los colores aplicados que se pudieron observar en la industria al muestrear la descarga fueron naranja, azul, negro y rojo).
- Alta demanda química de oxígeno por la gran cantidad de sustancias usadas en el proceso.
- Gran concentración de sólidos disueltos (98% de los sólidos totales) relacionados a la presencia de sales.
- La DBO₅ es baja (no es conveniente tratar este efluente por medios biológicos).

Con la caracterización de la descarga residual se pudo constatar que este tipo de efluentes es altamente contaminante, haciendo hincapié en la necesidad de tratamiento y precisamente con la caracterización de la muestra, se puede elegir el tratamiento más apropiado de acuerdo a los requerimientos de remoción de contaminantes que se deseen obtener. Como reporta Holkar et al., 2016, existen muchas tecnologías propias para el tratamiento de estos efluentes, sin embargo como se observó en el presente estudio, esta descarga en particular no podría ser tratada usando procesos biológicos (debido a la baja concentración de DBO₅).

Caracterización del Carbón activado granular

En esta sección se resaltan los siguientes puntos:

- El carbón de madera fue más húmedo y menos denso que el de coco, por lo que se deduce que la materia prima con la que está elaborado un carbón activado, influye tanto en el porcentaje de humedad, como en la densidad aparente.
- El pH del extracto acuoso del carbón de madera fue ácido y el de coco fue medianamente alcalino, por lo que el método con el que se ha activado el carbón afecta el pH del extracto acuoso.
- El área superficial en metros cuadrados por gramo de carbón activado de cascara de coco fue aproximadamente 46% más grande que el área superficial del CAG de madera; sin embargo, se tendría que tener en cuenta tanto el tamaño de poro predominante como la naturaleza tanto del adsorbato como del adsorbente para aseverar que un carbón puede remover mejor un contaminante.

Este último punto fue muy evidente a lo largo de la presente investigación, ya que, en todas las pruebas realizadas, las remociones alcanzadas con carbón activado granular de madera superaron a las reportadas con CAG de coco. A parte de que el tamaño de poro influye en la adsorción de cada contaminante en específico (es necesario elegir de un adsorbente microporoso para retener moléculas de contaminantes pequeñas menores a 2 nm de diámetro y elegir un macroporoso para moléculas más grandes mayores a 50 nm de diámetro) también hay que tener en cuenta las características químicas de la superficie del adsorbente, así como las del adsorbato. Jarusiripot (2014) y Mahmoodi et al. (2011) reportaron que la química superficial de un carbón activado en conjunto con las características propias del adsorbato afecta en gran medida la adsorción, pudiendo mejorarla (por la atracción entre las moléculas de estos) o empeorarla por la repulsión de estas moléculas.

Pruebas de adsorción para el tratamiento de agua residual del teñido textil

Pruebas preliminares

Las siguientes líneas resaltan los resultados obtenidos en estas pruebas:

- Se pudo apreciar la importancia del procedimiento con el cual se separa el sobrenadante. Al usar papel filtro como lo hizo López Hernández en 2017, resultaron remociones bajas de color, posiblemente por esta razón las mayores eficiencias logradas en su estudio se encontraron en el rango de 65% usando 6g de CAG de coco, 1 hora de reacción y 50 mL de agua residual a $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ y pH de 10.
- Se constató que, a mayor dosis de adsorbente, mejores son las eficiencias obtenidas (más sitios activos propensos a retener moléculas del adsorbato)
- Además, se observó que las remociones de color son mayores que las de DQO (selectividad del CAG por especies en el colorante).
- Por otra parte, se comenzó a observar el comportamiento de la adsorción al aplicar diferentes tiempos de reacción.

Pruebas de adsorción variando parámetros de operación

Para enfatizar en los resultados obtenidos al variar los parámetros y condiciones de operación se enlistan los siguientes puntos

- El CAG de madera presenta mejores eficiencias de remoción de contaminantes que el de coco. Como se explicaba anteriormente en la caracterización de los carbones activados, esto se debe a las propiedades del adsorbato y del adsorbente, ya que habrá más remoción de contaminantes mientras más afinidad exista entre estos (poros adecuados para retener las moléculas de adsorbente, así como la afinidad que haya entre química superficial del adsorbente y el adsorbato)
- A temperaturas altas se obtienen mejores remociones de contaminantes. Esto se debe como lo explica Mahmoodi et al.(2011), a que al aplicar calor, las moléculas del adsorbato que está en solución, incrementan su energía interna, esto les confiere más movilidad en la solución que está en contacto

con el carbón activado, facilitando la interacción y por lo tanto la retención de estas en la superficie del adsorbente.

- A pH ácido se favorece la adsorción, esto lo explican Jarusiripot (2014) y Mahmoodi, Hayati, et al.(2011) en sus investigaciones, atribuyendo este comportamiento a las fuerzas electrostáticas entre el adsorbato y el adsorbente que involucran interacciones entre las cargas negativas presentes en las moléculas de colorante y las positivas en la superficie del adsorbente. Al disminuir el pH las cargas en la superficie del adsorbente se vuelven positivas y se favorece la adsorción, en contraparte con el empleo de pH alcalino las cargas en la superficie se vuelven negativas y se favorece la adsorción de aniones presentes en el colorante.
- Las cantidades de 0.1g, 5g y 10g de adsorbente, resultaron ser inadecuadas para tratar esta descarga en particular debido a que para el caso 0.1g fue muy pequeña obteniéndose remociones siempre por debajo del 50% para CAG madera y por debajo de 30% para CAG coco para los periodos más largos de contacto. Referente a las dosis de 5g y 10g, estas resultaron ser muy grandes y esto se observó en que el tiempo de equilibrio se alcanzó rápidamente (desde los primeros minutos de reacción). Además, en la variación de parámetros no existió gran cambio en las eficiencias, lo que sugiere que estas cantidades estuvieron por arriba de los requerimientos para tratar esta descarga, quedando muchos poros activos sin usar y básicamente desperdiciando material adsorbente., es por eso que en las pruebas usando 0.5g, 1g, 2g, 3g y 4g, se buscó que las cantidades elegida cubrieran los requerimientos para obtener buenos porcentajes de remoción en un periodo razonable de tiempo.
- Al determinar las condiciones más favorables en el proceso de adsorción, se tuvo en cuenta el aspecto económico (para la elección de la dosis de adsorbente), el tiempo de contacto (un tiempo razonable no muy largo) y los rendimientos alcanzados. Es por eso que para la presente investigación se determinó que las condiciones más favorables para el tratamiento por medio

del proceso de adsorción para una descarga de agua residual del proceso de teñido textil, fueron:

- 10 g/L de CAG de madera, bajo condiciones de temperatura alta (60°C) y pH ácido (2), con un tiempo de reacción de 1h.

Logrando un 80.25% de remoción de color y 60.06% de remoción de DQO, Puede notarse, si se revisa la bibliografía citada en los antecedentes y a lo largo de la investigación que esta dosis de adsorbente es grande (las dosis óptimas en otras investigaciones, se encuentran en un rango de decimas de gramo por litro de muestra tratada y la más altas no sobrepasan los cinco gramos). Sin embargo, como se mencionó anteriormente en el Primer Capítulo en el apartado de Justificación, la muestra que se ocupa en dichas investigaciones son soluciones que contienen solamente colorante, en algunas investigaciones se agregan sales inorgánicas, pero estas soluciones son solo una simulación de las características que presenta una descarga industrial del teñido textil. Por todo lo anterior es aceptable que las cantidades de adsorbente sean mayores al tratar una descarga real de la industria textil. Y aunque las dosis sean mayores, aún sigue siendo una tecnología económica en comparación con otras. Investigando se encontró que un costal de CAG con 25 kg ronda entre los precios de \$1500 y \$1700 pesos mexicanos, precio que se puede mejorar al comprar en gran cantidad. Si se tienen en cuenta que se necesitan 10kg para tratar 1m³ de esta agua residual, el costo por abastecer de la materia prima para en tratamiento de este volumen es de aproximadamente \$600 por m³ tratado.

En un estudio que realizó el ITAM en 2005, se observó que tecnologías como UV, OZONO, membranas entre otros, son los tratamientos más caros, nada comparables con los costos al usar por ejemplo adsorción con CAG.

Una vez que se eligieron las condiciones favorables de operación para el tratamiento por adsorción, se procedió a analizar el modo en que se llevaba a cabo la adsorción dentro de los poros del carbón activado. Para eso, hizo un estudio mediante Isotermas de Adsorción. La Figura 30 muestra las Isotermas de Adsorción

con las dosis más apegadas a los requerimientos de la descarga residual, bajo las condiciones más favorables de adsorción.

Así, es posible precisar que los estudios de adsorción se ajustaron linealmente a la isoterma de Langmuir, lo cual es interpretado por Cooney (1999) como una adsorción en monocapa (capa monomolecular) y, además, delimita la capacidad de adsorción de este adsorbente cuando dicha monocapa está completa.

Isotermas de adsorción con las dosis más apegadas a los requerimientos de la descarga a 60°C, pH de 2 y una hora de reacción

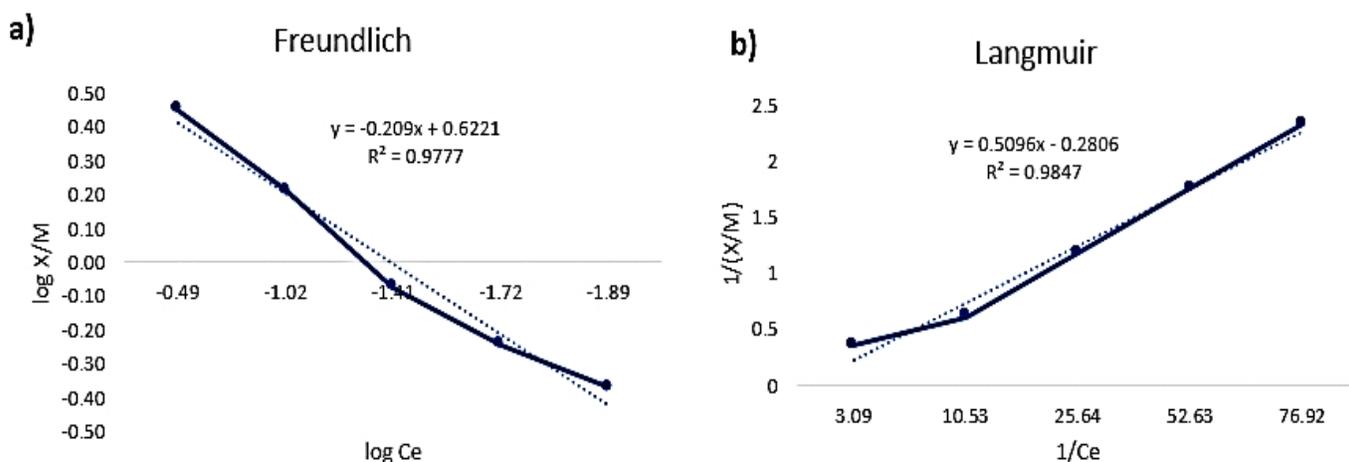


Figura 30. Isotermas de adsorción para dosis más apegadas a los requerimientos de la descarga

Pruebas de regeneración

- Cuando se regeneró el CAG de Coco, usando ácido fosfórico, las remociones de contaminantes subieron, incluso en comparación con el carbón virgen del fabricante. Sin embargo, cuando se regeneró el CAG de Madera usando este ácido, las eficiencias disminuyen ligeramente.
- En la regeneración con hidróxido de potasio, ocurre algo similar, ya que las eficiencias de remoción alcanzadas con el carbón virgen del fabricante, son

superadas cuando hay una regeneración con KOH, pero solo para el CAG de coco. En contraparte la regeneración del CAG de madera usando Hidróxido de Potasio, perjudicó las remociones de contaminantes, ya que estas estuvieron por debajo de las alcanzadas tanto con el carbón virgen del fabricante, como del carbón regenerado con H_3PO_4 .

Los puntos anteriores se pueden atribuir a la creación de grupos funcionales en la superficie del adsorbente, que interaccionan con las moléculas de adsorbato para quedar retenidas en el carbón activado granular.

Con esta sección, se concluye este trabajo de investigación en el cual se obtuvieron experiencias técnicas y vitales de gran importancia, pero ante todo se cumplió con los objetivos planteados y mostrados anteriormente.

En la siguiente sección se anotan las principales conclusiones a las que se llegó en el presente estudio.

CAPÍTULO 6

Conclusiones

- **6.1 CONCLUSIONES**

6.1 Conclusiones

- Al obtener los valores de DQO y DBO5 de la muestra de agua residual, se observa que la relación entre ambos no es apta para aplicar un tratamiento de tipo biológico, es por eso que un tratamiento fisicoquímico como en el caso de la adsorción presenta una buena alternativa para remover contaminantes de este efluente en particular.
- En cuanto a los dos tipos de carbón activado que se probaron en este estudio, se concluye que el CAG de madera es mejor que el CAG de coco en cuanto a que presento mejores porcentajes de remoción de contaminantes.
- Las pruebas para evaluar la influencia de la temperatura y del pH en el proceso de adsorción mostraron que las temperaturas (60°C y 80°C) influyen positivamente en la remoción de color y DQO logrando mejores eficiencias en menor tiempo. En cuanto al efecto del pH, se encontró que a pH 2 el proceso de adsorción mejora notablemente.
- Los mejores resultados en remoción de color y DQO se lograron con CAG de madera, a pH ácido y alta temperatura. Las condiciones óptimas de operación para el tratamiento del agua residual textil fueron a pH 2, 60°C y 1h de tiempo de contacto, logrando un 80.25% de remoción de color y 60.06% de remoción de DQO, con una dosis de CAG de madera de 10 g por litro de agua residual.
- Considerando que las temperaturas altas son una característica de las aguas residuales textiles, las pruebas experimentales muestran que esta condición puede beneficiar el proceso de adsorción con carbón activado, ya que el tiempo de equilibrio en el proceso de adsorción se reduce a alta temperatura.
- Al regenerar el CAG de coco con ambos agentes siempre hubo mejores remociones de contaminantes inclusive superiores a las del carbón en condiciones vírgenes; en contraparte con el CAG de madera que al ser regenerado con los dos agentes disminuyo su eficiencia, esto fue más evidente al regenerarlo con hidróxido de potasio. Aunque se obtuvieron buenas remociones al regenerar el carbón activado granular, el proceso no

es factible desde el punto de vista económico, ya que el uso de agentes regenerantes es caro, aunado a la utilización de altas temperaturas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Açıkyıldız, M., Gürses, A., Güneş, K., & Yalvaç, D. (2015). A comparative examination of the adsorption mechanism of an anionic textile dye (RBY 3GL) onto the powdered activated carbon (PAC) using various the isotherm models and kinetics equations with linear and non-linear methods. *Applied Surface Science*, 354, 279–284. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.021>
- Al-Mamari, & Rao. (2013). Studies on Colour Removal from Textile Industry Effluent Wastewaters by Activated Carbon Made from Date (Phoenix dactylifera) Seeds. *Journal of International Environmental Application and Science*, 8(4), 533.
- Allègre, C., Moulin, P., Maisseu, M., & Charbit, F. (2006). Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. *Journal of Membrane Science*, 269(1–2), 15–34. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.06.014>
- Asenjo, N. G. (2014). *UNA NUEVA GENERACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS DE ALTAS PRESTACIONES PARA APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES*.
- Babu, B. V, Rana, H. T., Rama Krishna, V., & Sharma, M. (n.d.). C.O.D REDUCTION OF REACTIVE DYEING EFFLUENT FROM COTTON TEXTILE INDUSTRY. Retrieved from <https://pdfs.semanticscholar.org/b340/c1bcc0dbf3bdb298a3ecea884a02ab5f8307.pdf>
- Banco Mundial. (2014). The Bangladesh Responsible Sourcing Initiative The Bangladesh Responsible Sourcing Initiative.
- Bhatt, P., & Rani, A. (2013). Textile dyeing and printing industry: An environmental hazard. *Asian Dyer*, 10(6), 51–54. <https://doi.org/10.4236/ns.2012.41004>
- Broadbent, A. D. (2001). Basic principles of textile coloration. *Society of Dyers and Colourists*, 566. <https://doi.org/10.1002/col.10152>
- Center, H. S. R. (2005). Environmental hazards of textile industry. *Environmental*

Update, 24.

Chapagain, A. K., Hoekstra, A. Y., Savenije, H. H. G., & Gautam, R. (2006). The water footprint of cotton consumption: An assessment of the impact of worldwide consumption of cotton products on the water resources in the cotton producing countries. *Ecological Economics*, 60(1), 186–203.
<https://doi.org/10.1016/J.ECOLECON.2005.11.027>

Chequer, F. M. D., Oliveira, G. A. R. De, Ferraz, E. R. A., Cardoso, J. C., Zanoni, M. V. B., & Oliveira, D. P. De. (2013). Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, 151–176.
<https://doi.org/10.5772/53659>

Chollom, M., Rathilal, S., Pillay, V., & Alfa, D. (2015). The applicability of nanofiltration for the treatment and reuse of textile reactive dye effluent, 41.

Cooney, D. . (1999). Adsorption design for wastewater treatment. *Lewis Publishers, Florida*.

Esteve-Turrillas, F. A., & de la Guardia, M. (2017). Environmental impact of Recover cotton in textile industry. *Resources, Conservation and Recycling*, 116, 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.09.034>

FAIIA. (n.d.). Colorantes naturales.

Fu, K., & Lu, D. (2014). Reaction kinetics study of α -amylase in the hydrolysis of starch size on cotton fabrics. *The Journal of The Textile Institute*, 105(2), 203–208. <https://doi.org/10.1080/00405000.2013.834574>

Fulfillment, I. P., & Leimkuehler, E. P. (2010). Applications of Activated Carbon, (May).

Gruyter, D. (2018). 5.4.7 Reaction kinetic models, 14, 162–163.

Han, B., Song, T., Zhang, K., & Wang, X. (2014). Textile Wastewater Treatment by Electrocoagulation Method. *Asian Journal of Chemistry*, 26(15), 4785–4788.

Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., & Pandit, A. B.

- (2016). A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, 182, 351–366. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>
- Horsfall R S Lawrie. (1956). *Tratado de Tintura Fibras Textiles*. Retrieved April 30, 2018, from <https://www.abebooks.com/book-search/title/tratado-tintura-fibras-textiles/author/horsfall-r-s-lawrie-l-g/>
- Hou, C.-H., & Huang, C.-Y. (2013). A comparative study of electrosorption selectivity of ions by activated carbon electrodes in capacitive deionization. *Desalination*, 314, 124–129. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2012.12.029>
- Jarusiripot, C. (2014). Removal of Reactive Dye by Adsorption over Chemical Pretreatment Coal based Bottom Ash. *Procedia Chemistry*, 9, 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.05.015>
- Jiratananon, R., Sungpet, A., & Luangsowan, P. (2000). Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt. *Desalination*, 130(2), 177–183. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)00085-0](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)00085-0)
- Kant, R. (2012a). Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science*, 4, 22–26.
- Kant, R. (2012b). Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science*, 4(1), 22–26. <https://doi.org/10.4236/ns.2012.41004>
- Khorrarnfar, S., Mahmoodi, N. M., Arami, M., & Bahrami, H. (2011). Oxidation of dyes from colored wastewater using activated carbon/hydrogen peroxide. *Desalination*, 279(1), 183–189.
- Khouni, I., Marrot, B., Moulin, P., & Ben Amar, R. (2011). Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes. *Desalination*, 268(1), 27–37.
- López Hernández, F. S. (2017). Decoloración de agua residual textil por adsorción

con carbon activado y ozonización.

- Lu, P. J., Lin, H. C., Yu, W. Te, & Chern, J. M. (2011). Chemical regeneration of activated carbon used for dye adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(2), 305–311.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.06.001>
- Lu, X., Liu, L., Liu, R., & Chen, J. (2010). Textile wastewater reuse as an alternative water source for dyeing and finishing processes: A case study. *Desalination*, 258(1–3), 229–232. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.002>
- M, J., N, K., M, M., & B, M. (2011). Sequential anaerobic-aerobic treatment of azo dyes: Decolourisation and amine degradability. *Publisher: Elsevier Scientific Pub. Co*, 280(1–3), 339–346.
- Magdum, S.S. , Minde, G.P., Kalyanraman, V. (2013). Rapid determination of indirect cod and polyvinyl alcohol from textile desizing wastewater, 515–519. Retrieved from <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84890073600&origin=inward&txGid=5FC0DCA51E3284550641138236E39E85.wsnAw8kcdt7IPYLO0V48gA%3A2>
- Mahmoodi, N. M., Hayati, B., Arami, M., & Lan, C. (2011). Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination*, 268(1–3), 117–125.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.007>
- Mahmoodi, N. M., Salehi, R., & Arami, M. (2011). Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: Kinetic and isotherm studies. *Desalination*, 272(1–3), 187–195.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.023>
- Mazumder, D. (2011). Process evaluation and treatability study of wastewater in a textile dyeing industry Debabrata. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY AND ENVIRONMENTAL*, 2(1), 1053–1066.
- Moda, M. (2017). Los tintes textiles.

- Niño, A. I., & Ortiz, R. D. (2008). Evaluación de dos clases de carbón activado granular para su aplicación efectiva en la remoción de fenoles en los vertimientos de una empresa de jabones. *Tesis de Licenciatura. Bogotá, Facultad de Ingeniería Ambiental Y Sanitaria, Universidad de La Salle.*
- OMC. (2017). World Trade Statistical Review.
- Ramirez. (2009). Manual de Carbon Activado. *Articulo, 2–7*. Retrieved from <http://www.elaguapotable.com/Manual del carbón activo.pdf>
- Ratthore, J. S., Choudhary, V., & Sharma, S. (2014). Implications of Textile Dyeing and Printing Effluents on Groundwater Quality for Irrigation Purpose Pali, Rajasthan. *European Chemical Bulletin, 3*(8), 805–808.
<https://doi.org/10.17628/ECB.2014.3.805>
- Regti, A., Laamari, M. R., Stiriba, S.-E., & El Haddad, M. (2017). Use of response factorial design for process optimization of basic dye adsorption onto activated carbon derived from Persea species. *Microchemical Journal, 130*, 129–136.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.08.012>
- S, de S., K, B., & A, de S. (2010). Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment. *Journal of Hazardous Materials, 179*(1–3), 35–42.
- Schreiber, B., Schmalz, V., Brinkmann, T., & Worch, E. (2007). The effect of water temperature on the adsorption equilibrium of dissolved organic matter and atrazine on granular activated carbon. *Environmental Science & Technology, 41*(18), 6448–6453. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17948792>
- Simate, G. S., Maledi, N., Ochieng, A., Ndlovu, S., Zhang, J., & Walubita, L. F. (2016). Coal-based adsorbents for water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 4*(2), 2291–2312.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.051>
- Turhan, K., & Ozturkcan, S. A. (2013). Decolorization and Degradation of Reactive

- Dye in Aqueous Solution by Ozonation in a Semi-batch Bubble Column Reactor. *Water Air, & Soil Pollution*, 224(1), 1–13.
- Ures, R. P., Suarez, L. J., & Jacome, B. A. (2005). Adsorción en carbón activo. Fichas técnicas de etapas de proceso de plantas de tratamiento de aguas residuales de la industria textil (FT-TER-002). *Universidad Da Coruña, Inditex & Water and Environmental Engineering Group*.
- Venceslau, M., S, T., & J, S. (1994). Characterization of textile wastewaters a review. *Environmental Technology*, (15), 917–929.
- Vigo, T. L. (n.d.). *Textile processing and properties : preparation, dyeing, finishing, and performance*.
- Walters, A., Santillo, D., & Johnston, P. (2005). *An overview of textiles processing and related environmental concerns*.
- Wang, Z., Xue, M., Huang, K., & Liu, Z. (2011). Textile dyeing wastewater treatment. ... in *Treating Textile Effluent*, Ed by ..., 91–116.
<https://doi.org/10.5772/22670>
- Waring, D. R., & Hallas, G. (Geoffrey). (1990). *The Chemistry and application of dyes*. Plenum Press.
- Worch, E. (2012). *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modelling*. <https://doi.org/893772>
- Yeap, K. L., Teng, T. T., Poh, B. T., Morad, N., & Lee, K. E. (2014). Preparation and characterization of coagulation/flocculation behavior of a novel inorganic–organic hybrid polymer for reactive and disperse dyes removal. *Chemical Engineering Journal*, 243, 305–314. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.004>
- Zhou, E., He, Y., Ma, X., Liu, G., Huang, Y., Chen, C., & Wang, W. (2017). Study of the combination of sulfuric acid treatment and thermal regeneration of spent powdered activated carbons from decolourization process in glucosamine production. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 121(September), 224–231. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.09.008>

Anexos

Transmitancias leídas con el espectrofotómetro Spectronic 21-D, para la determinación de color espectrofotométrico.

ESPECTRO SPRECTRONIC 21-D									
Ensayo	X			Y			Z		
	λ	pH 7.6	original	λ	pH 7.6	original	λ	pH 7.6	original
1	424	4.3	4.2	466	3.6	3.6	414	4.5	4.3
2	436	4.1	4.1	490	4.4	4.3	422	4.3	4.2
3	444	4	4	500	4.3	4.1	426	4.3	4.2
4	452	3.8	3.8	509	4.3	4.1	429	4.2	4.2
5	461	3.7	3.7	512	4.2	4	432	4.1	4.1
6	474	3.5	3.5	521	3.8	3.6	434	4.1	4.1
7	531	3.2	3.4	525	3.6	3.5	437	4.1	4.1
8	544	2.8	3	530	3.4	3.3	439	4.1	4.1
9	552	2.5	2.7	534	3.4	3.2	441	4.1	4
10	559	2.3	2.4	538	3.3	3.1	442	4	4
11	564	2.1	2.2	541	3.2	2.9	444	4	4
12	569	1.9	2	545	3.1	2.9	446	3.9	3.9
13	573	1.8	1.9	548	3	2.8	448	3.9	3.9
14	577	1.7	1.8	552	2.9	2.6	450	3.9	3.9
15	581	1.6	1.7	555	2.7	2.5	452	3.8	3.8
16	585	1.6	1.7	559	2.5	2.3	454	3.8	3.8
17	589	1.6	1.7	562	2.3	2.1	456	3.8	3.8
18	592	1.6	1.8	565	2.2	2.1	458	3.7	3.7
19	596	1.7	1.9	569	1.9	2	460	3.7	3.7
20	600	1.7	1.9	573	1.8	1.9	462	3.7	3.7
21	603	1.8	2	576	1.7	1.8	464	3.6	3.7
22	607	1.8	2.1	580	1.7	1.7	466	3.6	3.6
23	611	2	2.3	585	1.6	1.7	469	3.6	3.6
24	615	2.3	2.7	590	1.8	1.6	471	3.5	3.5
25	619	2.3	2.7	595	1.6	1.8	474	3.5	3.5
26	624	2.7	3.2	601	1.8	1.9	478	3.7	3.7
27	630	3.3	4.1	608	1.9	2.1	482	4	4.2
28	637	4.5	5.6	616	2.2	2.6	487	4.5	4.5
29	646	7.7	9.5	627	2.8	3.4	495	3.9	4.1
30	663	15.2	15.2	647	8	9.7	511	4	4.2

Transmitancias leídas con el espectrofotómetro Genesis UV, para la determinación de color espectrofotométrico.

ESPECTRO GENESYS UV-VIS									
Ensayo	X			Y			Z		
	λ	pH 7.6	original	λ	pH 7.6	original	λ	pH 7.6	original
1	424	6.5	6.4	466	5.5	5.2	414	6.7	6.5
2	436	6.4	6.3	490	5	4.8	422	6.5	6.2
3	444	6.2	6.1	500	5.3	5.2	426	6.4	6.2
4	452	5.9	5.9	509	5.3	5.3	429	6.4	6.1
5	461	5.7	5.6	512	5.3	5.3	432	6.4	6.1
6	474	5.2	5.1	521	5	5.1	434	6.4	6
7	531	4.8	4.8	525	4.9	5	437	6.3	6
8	544	4.3	4.3	530	4.8	5	439	6.3	6
9	552	3.9	3.8	534	4.7	4.9	441	6.2	5.9
10	559	3.5	3.5	538	4.6	4.8	442	6.2	5.9
11	564	3.2	3.2	541	4.5	4.7	444	6.2	5.8
12	569	2.8	2.8	545	4.2	4.4	446	6.1	5.7
13	573	2.7	2.6	548	4	4.3	448	6	5.7
14	577	2.5	2.5	552	3.8	4.1	450	6	5.6
15	581	2.5	2.5	555	3.7	3.9	452	5.9	5.5
16	585	2.5	2.4	559	3.5	3.7	454	5.8	5.5
17	589	2.5	2.5	562	3.3	3.5	456	5.8	5.4
18	592	2.5	2.5	565	3.1	3.3	458	5.7	5.4
19	596	2.6	2.6	569	2.8	3	460	5.7	5.4
20	600	2.7	2.7	573	2.6	2.8	462	5.7	5.3
21	603	2.8	2.8	576	2.5	2.7	464	5.6	5.3
22	607	3	2.9	580	2.5	2.6	466	5.5	5.2
23	611	3.2	3.1	585	2.4	2.6	469	5.4	5.1
24	615	3.5	3.5	590	2.5	2.6	471	5.3	5
25	619	3.9	3.9	595	2.6	2.7	474	5.1	4.8
26	624	4.5	4.4	601	2.8	2.9	478	5	4.7
27	630	5.2	5.2	608	3	3.2	482	4.9	4.7
28	637	7.3	7.3	616	3.6	3.9	487	4.9	4.7
29	646	12.9	12.8	627	4.8	5.3	495	5.1	5
30	663	30.6	30.3	647	13.4	14.6	511	5.3	5.3