

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

***“MATERIALES POLIMÉRICOS PROVENIENTES DE
RESIDUOS VEGETALES, USADOS EN SÍNTESIS DE
ADSORBENTES PARA REMOCIÓN DE IONES
METÁLICOS Y COLORANTES PRESENTES EN AGUAS
RESIDUALES”***

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

PRESENTA:

ING. VINCENT ROMERO HERNÁNDEZ

DIRECTORA DE TESIS

DRA. ALEJANDRA ALICIA PELÁEZ CID

CO-DIRECTORA

DRA. ANA MARÍA HERRERA GONZÁLEZ

Mineral de la Reforma, Hgo., diciembre de 2017.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Institute of Basic Sciences and Engineering
Dirección
Dean

Mineral de la Reforma, Hgo., a 28 de noviembre del 2017.

Número de control: ICBI-D/1391/2017
Asunto: Impresión de tesis

M. en C. Julio César Leines Medécigo
Director de Administración Escolar

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al pasante, de la Maestría en Ciencias de los Materiales, **Vincent Romero Hernández**, con número de cuenta **243460**, quien presenta el trabajo de tesis titulado "**Materiales poliméricos provenientes de residuos vegetales, usados en síntesis de adsorbentes para remoción de iones metálicos y colorantes presentes en aguas residuales.**", después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido autorizar la impresión del mismo una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado.

PRESIDENTE: Dr. Jesús García Serrano
SECRETARIA: Dra. Alejandra Alicia Peláez Cid
VOCAL: Dra. Ana María Herrera González
SUPLENTE: Dra. Marissa Vargas Ramirez

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo I
Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
Colonia Carboneras
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

AGRADECIMIENTOS

A la **Dra. Alejandra Alicia Peláez Cid**, por haberme brindado su apoyo y guía durante todo el trabajo realizado, y por haber sido un gran ejemplo de profesionalismo y calidad humana, lo cual admiro y respeto mucho.

A la **Dra. Ana María Herrera González**, por haber depositado su confianza en mí, y por brindarme su apoyo y amistad.

Al **Dr. Jesús García Serrano** y a la **Dra. Marissa Vargas Ramírez**, por formar parte de mi comité tutorial y tomarse el tiempo para revisar este trabajo.

Al **Laboratorio de Ingeniería Ambiental** de la **Benemérita Universidad Autónoma de Puebla**, por haberme abierto sus puertas para poder realizar este trabajo de investigación.

Al **Laboratorio de Investigación y Caracterización de Minerales y Materiales** de la **Universidad de Guanajuato**, por su apoyo en la caracterización por SEM.

Al **CONACYT**, por la beca otorgada No. 599463.

El presente trabajo fue realizado en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Facultad de Ingeniería de la BUAP, bajo la dirección de la Dra. Alejandra Alicia Peláez Cid y con la colaboración del Laboratorio de Polímeros del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería de la UAEH, bajo la dirección de la Dra. Ana María Herrera González.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| 1. Introducción | 6 |
| 2. Marco teórico | 8 |
| 2.1. Tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria minero metalúrgica | 8 |
| 2.1.1. Definición de agua residual | 8 |
| 2.1.2. Efluentes de la industria minero metalúrgica..... | 10 |
| 2.1.3. Métodos utilizados para la remoción de metales pesados..... | 12 |
| 2.1.4. Precipitación química..... | 12 |
| 2.1.5. Filtración por membrana | 13 |
| 2.1.6. Intercambio iónico | 13 |
| 2.1.7. Adsorción | 14 |
| 2.1.8. Subproductos industriales y sustancias minerales | 14 |
| 2.1.9. Biopolímeros modificados..... | 14 |
| 2.1.10. Bioadsorbentes de biomasa | 15 |
| 2.1.11. Residuos de la agricultura y biológicos modificados..... | 16 |
| 2.2. Tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil . | 16 |
| 2.2.1. Efluentes de la industria textil | 16 |
| 2.2.2. Métodos utilizados para la remoción de colorantes..... | 18 |
| 2.3. Adsorción con carbón activado | 20 |
| 2.3.1. La lignina como precursor del carbón activado | 20 |
| 2.3.2. Carbón activado..... | 20 |
| 2.3.3. Activación física | 21 |
| 2.3.4. Activación química..... | 21 |
| 2.3.5. Precursores lignocelulósicos | 22 |
| 3. Metodología experimental | 23 |
| 3.1. Preparación de los carbones activados | 23 |
| 3.1.1. Acondicionamiento de la materia prima | 23 |
| 3.1.2. Activación y carbonización | 23 |
| 3.2. Selección de metales pesados y colorantes textiles | 24 |
| 3.3. Adsorción de metales pesados y colorantes | 25 |
| 3.3.1. Adsorción de colorantes aniónicos en medio básico..... | 27 |
| 3.4. Tratamiento de aguas residuales | 27 |
| 3.5. Caracterización de los carbones activados | 29 |
| 3.5.1. Isotermas de adsorción | 29 |
| 3.5.2. Superficie específica BET | 30 |

| | |
|--|----|
| 3.5.3. Densidad aparente | 31 |
| 3.5.4. Punto de carga cero..... | 31 |
| 3.5.5. Análisis elemental | 31 |
| 3.5.6. Análisis FT-IR | 32 |
| 3.5.7. Análisis termogravimétrico | 32 |
| 3.5.8. Análisis microestructural | 32 |
| 3.6. Desorción y regeneración | 32 |
| 4. Resultados y discusión | 33 |
| 4.1. Caracterización de los carbones activados | 33 |
| 4.1.1. Densidad aparente | 33 |
| 4.1.2. Punto de carga cero..... | 34 |
| 4.1.3. Análisis elemental | 34 |
| 4.1.4. Análisis FT-IR | 35 |
| 4.1.5. Análisis termogravimétrico | 36 |
| 4.1.6. Análisis microestructural | 37 |
| 4.2.1. Adsorción de colorantes aniónicos en medio básico..... | 40 |
| 4.2.2. Isotermas de adsorción | 40 |
| 4.2.3. Superficie específica BET | 43 |
| 4.3. Adsorción de colorantes y mejoramiento en la calidad de aguas residuales textiles | 44 |
| 4.4. Adsorción de metales pesados en soluciones acuosas..... | 46 |
| 4.5. Adsorción de metales pesados en aguas residuales | 48 |
| 4.6. Mejoramiento en la calidad de aguas residuales de mina..... | 49 |
| 4.7. Desorción y regeneración | 50 |
| 4.7.1. Desorción | 50 |
| 4.7.2. Regeneración..... | 51 |
| 5. Conclusiones | 52 |
| 6. Referencias | 54 |

Índice de figuras

Figura 1. Espectros de infrarrojo de los carbones activados preparados a partir de semillas de zapote negro. 35

Figura 2. Termogramas de los carbones activados preparados a partir de semillas de zapote negro. 36

| | |
|--|----|
| Figura 3. Imágenes de SEM de CarZN400 (A-D), CarZN600 (E-H) y CarZN800 (I-L)..... | 38 |
| Figura 4. Adsorción de colorantes textiles con una concentración inicial de 300 mg/dm ³ en medio ácido (A) y mejoramiento en la adsorción de colorantes aniónicos en medio básico (B). | 39 |
| Figura 5. Isotermas de adsorción de colorantes catiónicos (A) y aniónicos (B). ■ CarZN400, ▲ CarZN600, ●CarZN800. | 41 |
| Figura 6. Mejoramiento en la calidad de aguas residuales textiles respecto a solidos suspendidos (A), DQO (B), y color (C). | 46 |
| Figura 7. Adsorción de metales pesados en soluciones acuosas individualmente (A) y en mezcla (B)..... | 47 |
| Figura 8. Adsorción de metales pesados presentes en aguas residuales S1 (A) y S2 (B). | 48 |
| Figura 9. Mejoramiento de la calidad de aguas residuales de mina (Sólidos totales, DQO, pH, Color). | 49 |
| Figura 10. Mejoramiento de la calidad de aguas residuales de mina (PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , .NO ₂ ⁻). | 50 |
| Figura 11. Adsorción de colorantes textiles por carbones regenerados. | 52 |

Índice de tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Características de las aguas residuales..... | 9 |
| Tabla 2. Residuos generados por la industria minero-metalúrgica. | 11 |
| Tabla 3. Características de colorantes utilizados en la industria textil. | 17 |
| Tabla 4. Características de las soluciones acuosas preparadas conteniendo metales pesados. | 24 |
| Tabla 5. Propiedades de los colorantes estudiados..... | 25 |
| Tabla 6. Análisis elemental de los carbones activados y su precursor. | 34 |
| Tabla 7. Parámetros de Langmuir para colorantes catiónicos y aniónicos. | 43 |
| Tabla 8. Principales parámetros texturales de los carbones activados preparados utilizando como precursor el hueso de zapote negro. | 44 |

Nomenclatura

V volumen

UV-Vis regiones ultra violeta visible del espectro electromagnético

λ_{\max} longitud de onda de máxima absorbancia

a cantidad adsorbida

C_i concentración inicial

C_{eq} concentración en el equilibrio

DQO demanda química de oxígeno

U. Pt-Co unidades de platino cobalto para la medición del color

WW agua residual

WWT agua residual tratada

R² coeficiente de correlación

a_m capacidad de la monocapa

K_L constante de Langmuir

pH_{Pzc} punto de carga cero

N concentración normal

FTIR espectroscopia de absorción infrarroja con transformada de Fourier

SEM microscopia electrónica de barrido

S_{BET} superficie específica de BET

BET Branauer, Emmet y Teller

P presión

σ capacidad de monocapa para la ecuación de BET

P₀ presión de saturación

C constante de la ecuación de BET

V_{TP} volumen total de poro

V_{μp} volumen de micro poro

V_{MesoP} volumen de mesoporo

D_{AP} diámetro promedio de poro

Resumen

En este trabajo se reporta la síntesis de tres carbones activados a partir de las semillas del zapote negro (*Diospyros digyna*), su caracterización y su uso en la remoción de metales pesados y colorantes textiles presentes en soluciones acuosas y aguas residuales. Los carbones fueron obtenidos por activación química usando H_3PO_4 y carbonización a 400, 600 y 800 °C. La adsorción de soluciones acuosas conteniendo metales pesados como Cr, Cu, Fe, Pb y una mezcla de estos, con una concentración inicial de entre 25 y 50 mg/dm³, así como la adsorción de soluciones acuosas conteniendo colorantes ácidos, básicos, directos y reactivos, con una concentración inicial de 300 mg/dm³, fue estudiada. En el caso de los metales pesados, se encontró que Cr y Cu fueron removidos en mayor proporción (8-10 mg/g), mientras que Fe y Pb fueron removidos en menor proporción (2-6 mg/g). En el caso de los colorantes textiles, se encontró que los colorantes catiónicos fueron removidos en mayor proporción (casi 60 mg/g) y los colorantes aniónicos fueron removidos en menor proporción (casi 20 mg/g); sin embargo, la cantidad adsorbida de estos últimos aumentó cerca de un 30 % al modificar el pH de las soluciones (de un pH ligeramente ácido a uno básico).

Las isotermas de adsorción a 303 K fueron construidas para los colorantes textiles sobre los carbones activados, y los datos de adsorción fueron tratados usando la ecuación de Langmuir para describir cuantitativamente la adsorción. Las máximas capacidades de adsorción calculadas a partir de las isotermas de adsorción oscilaron entre 185 y 370 mg/g para los colorantes catiónicos, y entre 26 y 154 mg/g para los colorantes aniónicos. Los carbones sintetizados fueron caracterizados fisicoquímicamente por su densidad aparente, punto de carga

cero, análisis termogravimétrico, análisis elemental, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia infrarroja y adsorción de nitrógeno a 77 K. Los resultados mostraron que los carbones poseen una superficie específica entre 615 y 879 m²/g y un volumen total de poro entre 0.33 y 0.49 cm³/g, con un diámetro promedio de poro entre 2.2 y 2.3 nm. Se realizaron pruebas de desorción y regeneración para comprobar la viabilidad de reutilizar los carbones activados, y se encontró que los carbones pueden ser regenerados al menos una vez sin perder su capacidad de adsorción.

1. Introducción

Los metales pesados y los colorantes son dos de los contaminantes industriales que comúnmente se encuentran en aguas residuales¹. Con el rápido desarrollo de industrias como la minera, fertilizantes, baterías, pesticidas, etc., la descarga de aguas residuales conteniendo metales pesados, es cada vez mayor, por lo que estos han ganado mayor atención, debido a su capacidad para acumularse en organismos vivos y a su persistencia y toxicidad². Por otro lado, la industria textil se caracteriza por su alto consumo de agua y por lo tanto genera grandes volúmenes de aguas residuales³. Estas aguas residuales son un contaminante difícil de tratar debido a la gran cantidad de compuestos químicos que contiene. Se pueden encontrar en ellas; sales inorgánicas, surfactantes, colorantes y sólidos suspendidos. La contaminación del agua causada por los colorantes es un problema que afecta seriamente a la vida acuática, debido a que se inhiben los procesos fotosintéticos⁴.

Existen algunos métodos físicos y químicos utilizados para la remoción de contaminantes de aguas residuales, entre ellos se encuentran: coagulación-floculación, ósmosis inversa, procesos electroquímicos, y la adsorción utilizando carbón activado. El carbón activado es uno de los adsorbentes comúnmente utilizados para el tratamiento de efluentes industriales, debido a su capacidad de retener en su superficie una gran cantidad y variedad de contaminantes ⁵. Las altas capacidades de adsorción del carbón activado se deben en gran parte a su gran superficie específica, originada por la porosidad ⁶. Sin embargo, la naturaleza de su superficie y los grupos orgánicos remanentes también tienen influencia. Los precursores más utilizados para la producción de carbón activado son materiales orgánicos ricos en carbono, como la madera y los huesos de animales ^{7,8}. También, los desperdicios vegetales son considerados una importante materia prima para la síntesis de carbones activados, debido a que son recursos renovables y resultan ser materiales de bajo costo ⁹. La literatura reporta un gran número de carbones activados preparados a partir de residuos vegetales, algunos ejemplos de ellos son: semillas de aguacate, uva, mango, naranja y guayaba ¹⁰⁻¹⁴; desperdicios de maíz ¹⁵; madera de eucalipto, árboles de tamarindo, acacia, zarzo y olivo ¹⁶⁻²⁰; bagazo de caña de azúcar ²¹; cascarillas de arroz, café y castañas ²²⁻²⁴; fibras de yute, palma, agave y coco ^{5,25-27}, cáscaras de almendra, avellana, pistache, entre muchos otros ²⁸⁻³⁰. El zapote negro (*Diospyrus digyna*) es un fruto que se cultiva en Centroamérica y en el sur de México principalmente. La producción de zapote negro entre 2009 y 2013 fue de 18,384 toneladas ³¹. El zapote negro se produce y consume considerablemente en México, generando residuos tales como sus semillas, que representan entre un 3 y 5% del fruto. Tomando en consideración lo anterior, las

metas de este trabajo fueron sintetizar carbones activados de bajo costo a partir de las semillas de zapote negro, caracterizarlos y usarlos en la remoción de metales pesados y colorantes textiles presentes en soluciones acuosas y aguas residuales.

2. Marco teórico

2.1. Tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria minero metalúrgica

2.1.1. Definición de agua residual

Cada comunidad produce desperdicios sólidos, líquidos y también emisión de gases. El desperdicio líquido o agua residual, es esencialmente el suministro de agua de las comunidades después de que esta ha sido utilizada en una gran variedad de aplicaciones. Desde el punto de vista de las fuentes de generación, el agua residual se puede definir como la combinación de desperdicios líquidos provenientes de hogares, instituciones, establecimientos comerciales e industriales, también pueden estar presentes: aguas subterráneas, aguas superficiales y agua de lluvia ³².

Con base a lo anterior, podemos describir los tipos de agua residual de la siguiente manera:

Aguas blancas: pueden ser de procedencia atmosférica (lluvia, nieve o hielo) o del riego y limpieza de calles, parques y lugares públicos.

Aguas negras: proceden de los desechos humanos, de la limpieza de la casa, etc. Suelen contener una gran cantidad de materia orgánica y microorganismos.

Aguas residuales industriales: proceden de los procesos realizados en fábricas y establecimientos industriales. Pueden contener una gran cantidad de materia orgánica e inorgánica, tales como metales pesados, colorantes, detergentes, etc.

Aguas residuales agrícolas: proceden de las labores agrícolas en las zonas rurales. En la Tabla 1 se muestran las características típicas de las aguas residuales ³³.

Tabla 1. Características de las aguas residuales.

| Características físicas | Características químicas | Características biológicas |
|--------------------------------------|--|-----------------------------------|
| Color | Contenido de sustancias orgánicas | Presencia de : |
| Material flotante | | animales, plantas, |
| Concentración de sólidos disueltos | Carbohidratos | protistas, virus, etc. |
| Concentración de sólidos suspendidos | Colorantes | |
| Conductividad | Fenoles | |
| Olor | Compuestos orgánicos gaseosos (metano) | |
| Temperatura | Plaguicidas | |
| Turbidez | Grasas y aceites | |
| Densidad | Tensoactivos | |
| | Proteínas | |
| | Contenido de sustancias inorgánicas | |
| | Sustancias alcalinas | |
| | Sustancias ácidas | |
| | Metales pesados | |
| | Compuestos de azufre (sulfatos, sulfitos y sulfuros) | |
| | Cloruros | |
| | Compuestos de nitrógeno (nitratos y nitritos) | |
| | Compuestos de fósforo (fosfatos y fosfitos) | |
| | Gases (sulfuro de hidrógeno, amoniac) | |

Existe una serie de parámetros de gran interés para el tratamiento de las aguas residuales, puesto que permiten conocer el contenido de materia orgánica de estas. Los más importantes son la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno (DQO), carbono orgánico total (COT), demanda total de oxígeno (DTO), demanda teórica de oxígeno (DTeO), entre otras ³⁴.

Específicamente, los colorantes y los metales pesados son dos de los contaminantes que comúnmente se encuentran en las aguas residuales de muchas industrias. Altas concentraciones de metales pesados en el agua y suelos aumenta la probabilidad de que los cultivos adsorban dichos metales, que más tarde pueden afectar al ser humano al ser ingeridos ³⁵. Por otra parte, industrias como la textil, manufacturera de colorantes, de papel, compañías de alimentos, descargan aguas residuales coloreadas. Por lo que la descarga de tales efluentes en el ambiente es preocupante por motivos toxicológicos y estéticos ²¹.

En los siguientes apartados, se detallan algunas de las características de dichos efluentes y algunos de los métodos que se han utilizado para su tratamiento.

2.1.2. Efluentes de la industria minero metalúrgica

La extracción de los recursos naturales del subsuelo, su beneficio y refinado, mediante la utilización de los procesos minero-metalúrgicos, han brindado grandes beneficios económicos y el desarrollo de un mejor nivel de vida en la sociedad. Sin embargo, los residuos generados durante los procesos minero-metalúrgicos han supuesto un riesgo para el ambiente y sus ecosistemas. La minería y la metalurgia extractiva son una de las principales causas de contaminación del ambiente. Sus efectos están presentes en mayor o menor medida en todas las áreas del planeta donde se explotan yacimientos minerales.

En la Tabla 2 se muestra una relación de algunos de los residuos generados usualmente por la industria minero-metalúrgica.

Una de las mayores afectaciones que genera esta actividad sobre el ambiente es el deterioro de la calidad de las aguas (subterráneas, superficiales y marinas). La contaminación de estas aguas constituye un serio problema para su utilización en el abastecimiento a la población, la agricultura y a otro tipo de industrias ³⁶.

Tabla 2. Residuos generados por la industria minero-metalúrgica.

| Clasificación | Tipo de residuo |
|--|-------------------------------|
| Estériles de mina | Sólidos (polvo, suelo, rocas) |
| Residuos metalúrgicos del proceso de concentración o beneficio | Sólidos, líquidos y gases |
| Residuos de industria de refinado | Sólidos, líquidos y gases |

Debido a la descarga de grandes cantidades de aguas residuales contaminadas con metales pesados, las industrias que trabajan metales tales como Cd, Cr, Cu, Ni, As, Pb y Zn, son las más peligrosas de entre las industrias que manejan reactivos químicos. Por la alta solubilidad de algunas sales de metales pesados en medios acuáticos, los metales pesados pueden ser adsorbidos por organismos vivos. Una vez que entran a la cadena alimenticia, se pueden acumular grandes concentraciones de metales pesados en el cuerpo humano. Si los metales son ingeridos más allá de los límites permisibles, pueden causar serios problemas a la salud. Por lo que es necesario tratar estas aguas antes de que sean descargadas al ambiente ³⁷.

El zinc es un elemento esencial para la salud del ser humano, pero en grandes cantidades puede causar serios problemas de salud, tales como, dolores de estómago, irritaciones en la piel, vómito, náuseas y anemia.² El níquel en grandes cantidades puede producir algunos desórdenes crónicos en la salud humana, como daños en los pulmones, afectaciones intestinales, dermatitis y edema renal ³⁸. El cobre es esencial para el metabolismo humano, pero por otro lado, produce malestares como vómitos, convulsiones o incluso hasta la muerte si se ingieren en cantidades excesivas ³⁹.

El mercurio es considerado uno de los metales más tóxicos. Una vez que este ha entrado a la cadena alimenticia, se comienza a acumular en humanos y animales, causando severos daños al sistema nervioso central y a los cromosomas, afectaciones a los pulmones y a los riñones ⁴⁰. De la misma forma, el cadmio viaja a través de la cadena alimenticia, causando a los humanos náusea y vómito a niveles de 15 mg/L; además, puede llegar a ser muy tóxico a concentraciones cercanas a 326 mg/L, dañando los riñones y causando disfunción renal, hipertensión y anemia ⁴¹.

2.1.3. Métodos utilizados para la remoción de metales pesados

Para la remoción de metales pesados, existe una gran cantidad de métodos efectivos. Los métodos convencionales incluyen la precipitación química, filtración por membrana e intercambio iónico ⁴². En los siguientes apartados se discutirá un poco más a detalle las características de estos métodos.

2.1.4. Precipitación química

La precipitación química es uno de los métodos comúnmente empleado en la industria. Como su nombre lo indica, la reacción química con iones metálicos

forma precipitados insolubles, tales como los hidróxidos y los sulfuros, los cuales pueden ser separados del agua por filtración o sedimentación ⁴³.

Basándose en el estrecho rango de pH en el cual los hidróxidos metálicos se solubilizan, la remoción de metales pesados puede ser lograda controlando el pH con reactivos de bajo costo y de fácil manipulación ⁴⁴. La precipitación con sulfuros es otro proceso efectivo para la remoción de metales pesados de aguas residuales. La reacción de H₂S y los iones metálicos es el mecanismo predominante para que tenga lugar la precipitación ⁴⁵.

2.1.5. Filtración por membrana

Las tecnologías de filtración por membrana han recibido una atención considerable porque permiten la remoción de compuestos inorgánicos en soluciones acuosas con alta eficiencia y fácil operación. La filtración por membrana es un proceso de separación por presión, la cual puede ser mejorada tratando la membrana con materiales químicos apropiados. Dependiendo del tamaño de partícula, los procesos de filtración por membrana pueden ser clasificados como ultrafiltración ⁴⁶, nanofiltración ⁴⁷, ósmosis inversa ⁴⁸ y electrodiálisis ⁴⁹.

2.1.6. Intercambio iónico

El intercambio iónico es otro proceso ampliamente usado, el cual se enfoca en la remoción de iones metálicos de aguas residuales con resinas de intercambio iónico, las cuales tienen la capacidad de intercambiar sus cationes con los metales presentes en aguas residuales. Las resinas sintéticas son comúnmente usadas por su eficiencia y su alta capacidad de remoción. Las resinas fuertemente ácidas con grupos ácidos sulfónico (-SO₃H) y las resinas débilmente ácidas con grupos ácido carboxílicos (-COOH) son los intercambiadores de

cationes más comunes. Cuando los iones metálicos en solución pasan a través de una columna de cationes, estos pueden ser intercambiados por los iones de hidrógeno (iones intercambiables) presentes en los grupos sulfónico y ácido carboxílico ⁵⁰.

2.1.7. Adsorción

La adsorción se ha convertido en un tratamiento alternativo a los métodos convencionales en años recientes con un gran auge, especialmente en la búsqueda de adsorbentes efectivos y de bajo costo ⁵¹. Los adsorbentes pueden ser de origen biológico u orgánico, subproductos industriales, sustancias minerales, biopolímeros modificados, bioadsorbentes de biomasa y desperdicios de agricultura y biológicos.

2.1.8. Subproductos industriales y sustancias minerales

Varios estudios usando subproductos industriales o sustancias minerales de bajo costo han sido llevados a cabo para la eliminación de metales pesados de aguas residuales. Los subproductos industriales incluyen cenizas, desperdicio de hierro y escoria; mientras que las sustancias minerales incluyen zeolita ⁵², arcilla ⁵³, bentonita sódica ⁵⁴ y montmorillonita ⁵⁵. Los mecanismos y cinética con la que estos materiales actúan difieren de material a material. Pueden ser interacciones electroestáticas como en el caso de las cenizas y puede ser intercambio iónico como en el caso de las bentonitas.

2.1.9. Biopolímeros modificados

Muchos materiales biopoliméricos los cuales son capaces de adsorber, han sido desarrollados como materiales modificados y aplicados a la remoción de aguas residuales contaminadas con metales pesados. Especialmente gomas modificadas, fibra de Lyocell y adsorbentes basados en quitosano. Sin embargo,

existen algunas desventajas en el uso de estos materiales. Por ejemplo, el quitosano no es adecuado para su uso práctico y no tiene selectividad específica o alta capacidad de adsorción al aplicarlo en aguas residuales. Por lo tanto, el mejoramiento en la capacidad de estos materiales es un problema importante que ha sido resuelto mediante la introducción de propiedades físicas y químicas. La goma natural puede ser modificada mediante la colocación de grupos funcionales ácidos sulfónicos sobre la cadena de isopreno. Con respecto a la modificación química del quitosano, el quitosano entrecruzado y el quitosano injertado son las mayores modificaciones en el campo de la purificación ambiental y la remoción de metales pesados ⁵⁶.

2.1.10. Bioadsorbentes de biomasa

Con la ayuda de los bioadsorbentes de biomasa, la biosorción es un proceso nuevo y prometedor en la remoción de metales pesados de aguas residuales. Particularmente, los bioadsorbentes de biomasa son adecuados para tratar aguas residuales con bajas concentraciones de metales pesados. Estos bioadsorbentes pueden ser derivados de la biomasa de algas, biomasa microbiana y biomasa no viviente.

Las algas tienen múltiples capas de paredes celulares con un gran número de grupos funcionales y son usadas para remover metales pesados por su bajo costo.⁵⁷ La biomasa microbiana puede ser derivada de bacterias u hongos, y esta ha sido indicada como un efectivo adsorbente. La remoción de metales pesados en aguas residuales usando bacterias incluye a *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* y *Micrococcus sp.* Por el lado de los hongos, se ha utilizado especialmente *White rot fungi* ⁵⁸. Los adsorbentes de biomasa son de

bajo costo y rápida adsorción, sin embargo, estas técnicas siguen estando en fase teórica y experimental.

2.1.11. Residuos de la agricultura y biológicos modificados

Se ha reportado que hay muchos desperdicios de la agricultura y biológicos que pueden ser usados como adsorbentes para la remoción de metales pesados en aguas residuales. Algunos residuos como la cascarilla de arroz, la cáscara de huevo⁵⁹, hojas de bambú en polvo, cáscaras de nuez⁶⁰ y la paja de la cebada⁶¹ han mostrado una gran capacidad en la remoción de metales pesados. Estos residuos han sido capaces de remover hasta un 100 % de Pb y Cu y, basados en las isothermas de adsorción, la máxima adsorción de Cu, Cd, Zn y Ni fue de 406.6, 436.7, 455.7, y 456.3 mg/g usando cáscaras de nuez.

2.2. Tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil

2.2.1. Efluentes de la industria textil

Industrias como la textil, de la piel, del papel, de plásticos, de cosméticos entre otros, usan colorantes en sus procesos, lo cual resulta en la generación de una gran cantidad de aguas residuales coloreadas⁶². Los colorantes son compuestos orgánicos resistentes a la degradación química y biológica. La producción mundial anual llega a 700,000 toneladas. La industria textil es la principal consumidora de estos compuestos y se estima que del 10 al 15% de la producción total de colorante es llevado al ambiente por medio de las aguas residuales⁶³. Estos colorantes están compuestos de grupos de átomos llamados cromóforos, responsables de impartir el color al colorante; así como un sustituyente electroattractor o electrodonador que intensifica el color de los cromóforos, llamados auxocromos. Algunos grupos cromóforos comunes son -C=C- (alqueno), -C=O (carbonilo), -C=N- (imino), -CH=S (tiocarbonilo), -N=N-

(azo), -N=O (nitroso), -NO₂ (nitro); mientras que los grupos auxocromos más usuales son -NH₂ (amino), -COOH (carboxilo), -SO₃H (sulfonilo) e -OH (hidroxilo). La intensidad del color depende de la cantidad presente de tales grupos. Para que pueda ser considerado colorante, un compuesto debe contener tanto los grupos cromóforos como grupos auxocromos. Estos últimos son los responsables de permitir la disociación electrolítica, la separación de la molécula de colorante en sus componentes o átomos y la formación de sales al reaccionar con ácidos o bases. Las características de los colorantes más utilizados en la industria textil se resumen en la Tabla 3 ⁶⁴. Como se puede observar, los colorantes pueden ser clasificados como aniónicos (colorantes ácidos, directos y reactivos), catiónicos (colorantes básicos) y no iónicos (colorantes dispersos y de cuba).

Tabla 3. Características de colorantes utilizados en la industria textil.

| Tipo de colorante | Características | Sustrato (fibra textil) | Tipo de interacción colorante-fibra |
|--------------------------|------------------------------|---|--|
| Ácido | Aniónico, soluble en agua | Nylon, lana, seda | Electroestática, puentes de hidrógeno |
| Básico | Catiónico, soluble en agua | Nylon modificado, acrílico | Atracción electroestática |
| Directo | Aniónico, soluble en agua | Algodón, viscosa | Puentes de hidrógeno |
| Disperso | Muy baja solubilidad en agua | Poliéster, nylon, acetato de celulosa, acrílico | Mecanismo de estado sólido-hidrofóbico |
| Reactivo | Aniónico, soluble en agua | Algodón, nylon, seda, lana | Enlace covalente |
| Sulfuro | Coloidal, insoluble | Algodón, viscosa | Enlace covalente |
| Tina | Coloidal, insoluble | Algodón, viscosa | Impregnación, reducción y oxidación |

Muchas clases de colorantes contienen compuestos azoicos, los cuales resultan ser una seria amenaza para los ecosistemas acuáticos. La mayoría de estos colorantes son tóxicos en la naturaleza y se sospecha que tienen efectos cancerígenos y genotóxicos. Los colorantes reactivos son usados ampliamente en la industria textil, pero cerca del 50% se pierde en los efluentes después de haber coloreado las fibras de celulosa. Los colorantes reactivos no pueden ser fácilmente eliminados por tratamientos convencionales, debido a que son estables a la luz, al calor y a los agentes oxidantes, y son biológicamente no degradables, por lo que es de gran importancia la eliminación de este tipo de colorantes ⁶².

2.2.2. Métodos utilizados para la remoción de colorantes

Durante los procesos de tintura, se genera una considerable cantidad de agua residual. El agua residual textil es caracterizada por tener una fuerte coloración, una gran cantidad de sólidos suspendidos y disueltos, alta fluctuación en su pH, elevada temperatura y alta concentración de materia orgánica (cuantificada como DQO). Debido a estas características, el tratamiento de las aguas residuales textiles resulta ser más que difícil. Los métodos tradicionales para el tratamiento de aguas residuales textiles consiste en una combinación de métodos físicos, químicos y biológicos ⁶⁵. La elección del método más apropiado depende de los colorantes y los métodos de tintura utilizados en la producción textil.

En la literatura se reportan diversos métodos para la remoción de colorantes textiles, tales como la ozonación, oxidación, fotocatálisis, irradiación con ultrasonido ⁶⁶, tratamiento biológico, intercambio iónico ⁶⁷, coagulación-floculación, métodos de adsorción, y técnicas de ultrafiltración, siendo estos

últimos tres los más utilizados para la remoción de colorantes. La coagulación es el proceso de desestabilización coloidal y de otras sustancias para formar pequeñas partículas discretas, mientras que la floculación es el proceso de aglomeración de estas pequeñas partículas. Los procesos de sedimentación solo pueden tomar lugar con la desestabilización seguida por la aglomeración de los coloides. Las aguas residuales de la industria textil contienen partículas suspendidas con un tamaño promedio de 2-20 nm, y están cargadas negativamente debido a los iones OH^- que previenen su agregación y precipitación. La ultrafiltración es un método físico en el cual sólidos más pequeños que 0.001-0.02 μm son separados del agua cuando estos son forzados a pasar a través de una membrana. Los materiales más comunes usados como membranas son: acetato de celulosa, polisulfonatos, poliamidas, policarbonato, polipropileno, politetrafluroetileno, entre otros ⁶⁸.

El método de adsorción para la remoción de colorantes se basa en la afinidad de los colorantes por un adsorbente, lo cual está influenciado por factores físicos y químicos, tales como las interacciones entre el colorante y el adsorbente, la superficie específica del adsorbente, el tamaño de partícula, la temperatura, el pH y el tiempo de contacto ⁶⁹. De entre todos los métodos, la adsorción ha demostrado ser superior para el tratamiento de aguas residuales en términos de costos, simplicidad, facilidad de operación e insensibilidad a las sustancias tóxicas. El carbón activado es el adsorbente más utilizado debido a su alta capacidad de adsorción, pero su uso se ve limitado debido a su alto costo, por lo que se deben investigar sustitutos más baratos para su obtención ⁷⁰.

2.3. Adsorción con carbón activado

2.3.1. La lignina como precursor del carbón activado

La lignina es uno de los polímeros más abundantes de la naturaleza. Su principal función es la de unir las fibras de celulosa en las plantas. Recientemente, la mayor parte de la lignina producida por la industria del papel es usada como combustible y, aunque hay muchas otras aplicaciones de la lignina como adhesivo y agente curtidor, otra potencial aplicación de la lignina es su uso como precursor para la producción de carbones activados. Debido a que la lignina tiene un alto contenido de carbono y una estructura similar al carbón bituminoso, se puede pensar que es un precursor ideal para la síntesis de carbones activados ⁷¹. La lignina es parte integral de los materiales lignocelulósicos, los cuales contienen aproximadamente de un 10 a 30 % de este polímero. Sin embargo, ciertos materiales tales como la fibra de coco tienen mucho más contenido de lignina (~45 %), mientras que las maderas suaves y duras, incluyendo a los residuos de la agricultura, contienen de un 16 a 31 % ⁷².

2.3.2. Carbón activado

El carbón activado es el adsorbente más antiguo y conocido. Este material posee una estructura porosa con una gran superficie específica que oscila entre 500 a 2000 m²/g y, debido a esto, posee una gran capacidad para adsorber diversas sustancias. Se ha encontrado que los carbones activados pueden ser aplicados para remover una amplia variedad de contaminantes, incluyendo contaminantes orgánicos e inorgánicos, ya sea en fase líquida o gaseosa ⁷³. Los carbones activados pueden presentarse en dos formas principales: carbones activados en polvo (CAP) y carbones activados granulares (CAG). Los CAP constan de partículas finas menores a 0.2 mm de diámetro y por lo tanto presentan una gran

área superficial específica. Por otro lado, los CAG constan de partículas de aproximadamente 5 mm de diámetro con áreas superficiales específicas más pequeñas en comparación con los CAP. Estos generalmente se usan para la adsorción de gases y vapores y para su uso en sistemas de filtración. Además, los CAG pueden ser regenerados, mientras que esto es casi imposible para los CAP debido a la dificultad para separar el adsorbente en polvo del fluido ^{74,75}, Generalmente los carbones activados son derivados de materiales naturales como la madera, la cáscara de coco, el lignito o carbón mineral; pero también se pueden usar materiales ricos en carbono como precursores para la preparación de carbones activados ⁷⁶, todos estos activados por básicamente dos métodos, activación física y activación química.

2.3.3. Activación física

La activación física es un proceso por el cual el precursor es convertido a carbón activado usando gases como agentes activantes, y es generalmente llevada a cabo en dos etapas. La carbonización es la primera etapa, con un tratamiento térmico en el rango de temperaturas de 600 a 900 °C en atmósfera inerte y por medio de esta se forma un carbón que normalmente es no poroso. La activación es la segunda etapa, consiste en tratar el carbón con un gas oxidante como CO₂ o vapor de agua, en un rango de temperatura de 600 a 1200 °C, lo cual resulta en la formación de una microestructura porosa bien desarrollada ⁷⁷.

2.3.4. Activación química

La activación química consiste en la impregnación de precursor con sustancias químicas como H₃PO₄, H₂SO₄, HNO₃, KOH, NaOH, Na₂CO₃ o ZnCl₂, seguido de calentamiento en el rango de temperaturas de 450 a 900 °C. La activación y

carbonización se realizan simultáneamente, y el método a menudo ofrece la obtención de carbones con mayor volumen de microporos ⁷⁸.

2.3.5. Precursores lignocelulósicos

El uso de subproductos de la agricultura para la producción de carbones activados ha sido reconocido por muchos investigadores ^{79,80}. El desperdicio puede ser convertido a carbón activado mediante carbonización bajo condiciones controladas y con o sin agentes de activación. El uso de los desperdicios de la agricultura como precursores de carbón activado también ha sido reconocido como un método renovable y relativamente más barato. Cualquier material económico que tenga un alto contenido de carbono y un bajo contenido inorgánico puede ser utilizado como precursor para la producción de carbones activados. En general, hay dos fuentes principales para la producción de carbones activados: el carbón y los subproductos de la agricultura (materiales lignocelulósicos). Comercialmente los carbones activados usan materias primas costosas y no renovables. Por lo tanto, en años recientes los investigadores se han enfocado en la preparación de los carbones activados basados en materiales lignocelulósicos, los cuales resultan ser efectivos y menos caros ⁸¹.

El contenido de carbono de este tipo de materiales es menor comparado con el del carbón mineral o la turba. Por lo tanto, se esperaría que el rendimiento de los carbones activados preparados a partir de esos residuos sea menor. Sin embargo, sus bajos costos y la disminución en la generación de residuos sólidos, tienen más impacto que un bajo rendimiento. Por lo que la utilidad de los carbones activados sintetizados a partir de los residuos vegetales y la entrada económica que puede derivarse de estos productos, eventualmente pueden compensar los costos del tratamiento térmico.

3. Metodología experimental

3.1. Preparación de los carbones activados

3.1.1. Acondicionamiento de la materia prima

El residuo vegetal utilizado para la preparación de los carbones fue la semilla de zapote negro (*Diospyros digyna*). El fruto fue recolectado en la localidad de Tecozautla, Hidalgo; se extrajeron las semillas del fruto, se lavaron con agua para eliminar la pulpa adherida, y se pusieron en congelación para evitar su descomposición hasta el momento de su uso. Las semillas descongeladas fueron seccionadas en 4 partes y fueron cribadas para obtener partículas con un tamaño menor a 16 mm (malla No. 5/8).

3.1.2. Activación y carbonización

Los residuos fueron inmersos en H₃PO₄ (85.5% V/V J.T. Baker) por 72 h y después fueron carbonizados por 3 h en una mufla Thermolyne 48000 a 673 K (400 °C), 873 K (600 °C) y 1073 K (800 °C) bajo la atmósfera de los gases producidos durante su combustión. Se estableció un programa de calentamiento de 5 K/min para todos los casos. Los carbones obtenidos fueron nombrados CarZN400, CarZN600 y CarZN800. Posteriormente, los carbones fueron lavados repetidamente con agua destilada a 363 ± 3 K y fueron sometidos a ultrasonido por 10 min. Los carbones fueron secados en una estufa a 393 K por 24 h, molidos en un mortero, tamizados para obtener carbones granulares con un tamaño de partícula entre 0.25 (malla No. 60) y 0.42 mm (malla No. 40), secados y almacenados en desecador. El porcentaje de rendimiento de los carbones preparados fue de 37.9, 24.5 y 8 % para CarZN400, CarZN600 y CarZN800, respectivamente.

3.2. Selección de metales pesados y colorantes textiles

Para la adsorción de metales pesados presentes en soluciones acuosas, se seleccionaron cuatro metales que comúnmente se encuentran presentes en efluentes de la industria minera; los metales seleccionados fueron Pb, Cu, Fe y Cr. Se prepararon soluciones acuosas de estos metales con una concentración inicial entre 25 y 50 mg/dm³, usando algunas de sus sales. La Tabla 4 resume las características de las soluciones preparadas. Con el objetivo de estudiar la adsorción competitiva de los metales cuando se encuentran en mezcla (debido a que así es como se encuentran en aguas residuales de mina), se preparó una solución mezclando los cuatro metales con las mismas concentraciones iniciales que la de las soluciones individuales.

Tabla 4. Características de las soluciones acuosas preparadas conteniendo metales pesados.

| Metal | Sal de procedencia | λ_{\max} (nm) | C_i (mg dm ⁻³) | Curva de calibración | R ² | pH |
|--------|--|-----------------------|------------------------------|----------------------|--------------------|-----|
| Cromo | K ₂ Cr ₂ O ₇ | 358 | 50 | C = Abs/0.0025 | 0.9976 | 4.7 |
| Cobre | CuSO ₄ | 325 | 46.6 | C = Abs/0.0354 | 0.9998 | 4.6 |
| Hierro | FeCl ₃ | 248 | 32 | C = Abs/0.0203 | 0.9992 | 2.8 |
| Plomo | Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ | 220 | 25.5 | ----- ¹ | ----- ¹ | 5.5 |
| Mezcla | ----- ² | ----- ³ | ----- ⁴ | ----- ³ | ----- ³ | 2.8 |

¹ Datos cuantificados implícitamente en el espectrofotómetro ICP.

² Mezcla de todas las anteriores.

³ Cada una de las anteriores.

⁴ Suma de todas las anteriores.

Para llevar a cabo las pruebas de adsorción de colorantes presentes en soluciones acuosas, se seleccionaron siete colorantes. Los colorantes Azul de Metileno, Cristal Violeta, Rojo Maxilón 2GL, y Azul Astrazón tienen un carácter catiónico causado por las aminas terciarias presentes en sus estructuras. Los colorantes Índigo Carmín, Azul Solofenil RLE, y Escarlata Reactivo Levafix

tienen un carácter aniónico causado por los grupos sulfónicos presentes en sus estructuras, los cuales además los hacen solubles en agua. La Tabla 5 muestra las estructuras químicas de estos colorantes, sus nombres comunes, y alguna información relevante respecto a ellos.

Tabla 5. Propiedades de los colorantes estudiados.

| Colorante | Estructura Química | Colour Index (C.I.) | Clave | Carácter | λ_{\max} (nm) | Curva de calibración | R ² | pH ^a |
|----------------------------|--------------------|-----------------------------|--------|-----------|-----------------------|----------------------|----------------|-----------------|
| Azul de Metileno | | Basic Blue 9 (C.I. 52015) | BB9 | Catiónico | 663 | $C = Abs/0.2677$ | 0.9978 | 5.99 |
| Cristal Violeta | | Basic Violet 3 (C.I. 42555) | BV3 | Catiónico | 590 | $C = Abs/0.2809$ | 0.9933 | 6.40 |
| Rojo Maxilón 2GL | | Basic Red 18 (C.I. 11085) | BR18 | Catiónico | 486 | $C = Abs/0.0577$ | 0.9996 | 6.05 |
| Azul Astrazón | | Basic Blue 3 (C.I. 51004) | BB3 | Catiónico | 654 | $C = Abs/0.1814$ | 0.9976 | 6.27 |
| Índigo Carmín | | Acid Blue 74 (C.I. 73015) | AB74 | Aniónico | 610 | $C = Abs/0.0513$ | 0.9978 | 5.87 |
| Azul Solofenil RLE | | Direct Blue 80 (C.I. 24315) | DB80 | Aniónico | 574 | $C = Abs/0.0148$ | 0.9991 | 6.64 |
| Escarlata Reactivo Levafix | | Reactive Red 222 | RR22 2 | Aniónico | 504 | $C = Abs/0.0216$ | 0.9987 | 5.67 |

^apH de las soluciones acuosas con una concentración de 300 mg/dm³.

3.3. Adsorción de metales pesados y colorantes

Las soluciones acuosas conteniendo los metales con las concentraciones iniciales mostradas en la Tabla 4 y un pH ácido, fueron tratadas en sistemas estáticos a 303 K con los carbones activados CarZN400, CarZN600 y CarZN800, por 48 h. Al comienzo del proceso de adsorción, las soluciones que contenían a los metales fueron agitadas por 10 h con un agitador orbital Scientific modelo CVP-2000P. La dosis de carbón usada, expresada como masa de adsorbente

por unidad de volumen (m/V) de solución tratada fue de 5 g/dm³ para todos los casos.

La cuantificación de los metales Cr, Cu, y Fe adsorbido por los carbones fue obtenida por medio de espectrofotometría de absorción atómica, usando un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 2380 con atomizador de flama. Para el análisis de Pb, se utilizó un espectrofotómetro de emisión de plasma con acoplamiento inductivo Perkin-Elmer modelo Optima 8300. Se construyeron curvas de calibración para Fe y Cu con concentraciones de 1 a 5 mg/dm³, de 4 a 20 mg/dm³ para Cr, y de 2 a 10 mg/dm³ para Pb.

Las soluciones acuosas conteniendo colorantes con una concentración inicial de 300 mg/dm³ y un pH ligeramente ácido fueron tratadas en sistemas estáticos a 303 K con los carbones CarZN400, CarZN600 y CarZN800, por 48 h. Al comienzo del proceso de adsorción, las soluciones de colorantes también fueron agitadas con un agitador orbital. La dosis de adsorbente usado también fue de 5 mg/dm³ en todos los casos.

La cuantificación de la cantidad de colorantes adsorbido por los carbones fue obtenido por medio de espectrofotometría de absorción UV-Vis, usando un espectrofotómetro HACH modelo DR5000, y la longitud de onda de máxima absorbancia (λ_{max}) fue empleada como longitud de onda de detección. Se construyeron curvas de calibración preparando soluciones con concentraciones entre 300 y 2100 mg/dm³.

La cantidad de metales pesados y colorantes adsorbidos por los carbones activados fue calculada usando la ecuación (1).

$$a = \frac{V(C_i - C_{eq})}{m} \quad (1)$$

Donde a es la cantidad adsorbida, V es el volumen de solución tratada con el carbón, C_i es la concentración inicial, C_{eq} es la concentración alcanzada en el equilibrio o la concentración final, y m es la masa del carbón.

El porcentaje de adsorción fue determinado usando la ecuación (2).

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{(C_i - C_{eq})}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

3.3.1. Adsorción de colorantes aniónicos en medio básico

Algunos estudios han probado que el pH tiene una gran influencia al mejorar la capacidad de adsorción de los carbones activados.^{3,82} Por lo tanto, se realizaron pruebas de adsorción de los colorantes aniónicos AB74, DB80 y RR222, bajo las mismas condiciones anteriormente descritas, pero ahora modificando el pH de las soluciones, al agregar 20 mm³ de NaOH (J.T. Baker) 0.1 M a las soluciones acuosas de colorantes. Para AB74, el pH fue incrementado de 5.9 a 9.5. Para DB80, fue incrementado de 6.6 a 9.8. Para RR222, fue incrementado de 5.7 a 9.3. Como se puede observar con una pequeña cantidad de NaOH, fue posible incrementar el pH de las soluciones de colorantes, desde un pH ligeramente ácido a uno básico.

3.4. Tratamiento de aguas residuales

Dos muestras de agua residual provenientes de una compañía minera (S1 y S2), y dos muestras de agua residual textil (WW1 y WW2) generadas del teñido de tela de algodón, fueron tratadas con los carbones activados. Para todos los

efluentes, algunos parámetros de calidad fueron evaluados antes y después del tratamiento con los carbones activados.

Los cuerpos acuáticos como ríos, lagos y arroyos, pueden ser contaminados por metales pesados como resultado de las descargas de aguas residuales provenientes de la industria metalúrgica o actividades mineras. Para el caso de los efluentes de mina, estos pueden contener sulfatos (SO_4^{2-}), nitratos (NO_3^-), nitritos (NO_2^-) y fosfatos (PO_4^{3-}), debido a la composición química de las especies mineralógicas presentes y a la oxidación e hidrólisis que puede ocurrir cuando los minerales están en contacto con el agua.

El mejoramiento en la calidad de estas aguas residuales fue evaluado en base a la disminución en la concentración de Cr, Cu, Fe y Pb; el contenido de sólidos totales, así como el pH, DQO, y la concentración de los aniones fosfato, sulfato, nitrito y nitrato. Estos aniones, el color y la DQO fueron cuantificados usando un espectrofotómetro HACH DR5000.

Los metales pesados (Cr, Cu, Fe y Pb) los cuales estuvieron presentes en las aguas residuales, también fueron cuantificados por medio de espectrofotometría de absorción atómica.

Los efluentes textiles tienen como principal característica una alta coloración causada por la presencia de colorantes. Esta es medida en unidades de platino-cobalto (U. Pt-Co). Para el teñido de algodón, el pH de los efluentes es comúnmente básico. La cantidad de materia orgánica (evaluada como DQO) también es elevada, debido en gran parte a la presencia de colorantes. En el caso de los efluentes textiles, las concentraciones iniciales de colorantes y su identidad es desconocida, por lo que el porcentaje de colorante removido

(Ecuación 3) fue calculado comparando la disminución de la DQO del efluente tratado con el del efluente sin tratar.

$$\% \text{ Remoción} = 100 * \left(1 - \frac{DQO_{WWT}}{DQO_{WW}} \right) \quad (3)$$

Donde DQO_{WW} es la DQO del agua residual y DQO_{WWT} es la DQO del agua residual después de haber sido tratada con los carbones activados.

3.5. Caracterización de los carbones activados

3.5.1. Isotermas de adsorción

La máxima capacidad de adsorción de los colorantes sobre los carbones fue determinada mediante la construcción de las isotermas de adsorción a 303 K para los colorantes catiónicos (BB9, BV3, BR18 y BB3) y para los colorantes aniónicos (AB74, DB80 y RR22); en un intervalo de concentraciones de entre 300 y 2100 mg/dm³. Los resultados obtenidos de las isotermas de adsorción fueron tratados usando el modelo de adsorción de Langmuir ($R^2 > 0.9$), la cual asume que la adsorción finaliza con la formación de una monocapa sobre una superficie homogénea sin interacción entre las moléculas adsorbidas. Sus parámetros fueron determinados usando la forma lineal de la ecuación de Langmuir (Ecuación 4).

$$\frac{C_{eq}}{a} = \frac{1}{a_m} C_{eq} + \frac{1}{K_L a_m} \quad (4)$$

Donde a_m es la máxima cantidad adsorbida o capacidad de la monocapa y K_L es la constante de Langmuir.

3.5.2. Superficie específica BET

La capacidad de los carbones activados para adsorber y desorber gases, ha sido conocida durante mucho tiempo. Se puede obtener una gran cantidad de información acerca de la estructura física de la superficie de un carbón, como, por ejemplo, el calor de adsorción, su superficie específica y la distribución de los poros; esto a partir de la cantidad de gas adsorbido en función de la presión del gas a una temperatura dada (isotermas de adsorción).

Uno de los modelos más aplicados para el tratamiento de los datos de adsorción de gas, es el propuesto por Brunauer, Emmett y Teller; conocido como ecuación de BET. Este modelo es una ecuación de adsorción de dos parámetros (Ecuación 5), de la forma:

$$\frac{P}{W(P_0 - P)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (5)$$

Donde P_0 es la presión de saturación del gas usado, W es la cantidad adsorbida a la presión P , W_m es la capacidad de la monocapa y C es una constante que da información de la interacción entre adsorbato y adsorbente.

Las propiedades texturales de los carbones activados fueron obtenidas a partir de la adsorción de nitrógeno a 77 K, usando un analizador de área superficial y porosidad Micrometrics. La superficie específica (S_{BET}), el volumen total de poro (V_{TP}), el volumen de los microporos ($V_{\mu P}$) y el diámetro promedio de poro (D_{AP}) fueron calculados con el software del equipo (ASAP 2020). El volumen total de poro es el volumen de nitrógeno adsorbido a una presión relativa cercana a la unidad ($P/P_0 = 0.98$). El volumen de los microporos fue determinado usando el método de la Curva-t. El volumen de los mesoporos (V_{Mesop}) fue calculado

usando la diferencia entre V_{TP} y $V_{\mu P}$. El diámetro promedio de poro se estimó usando la relación $4V_{TP}/S_{BET}$.

3.5.3. Densidad aparente

Para polvos y gránulos, la densidad aparente puede ser determinada por la relación de masa entre un volumen determinado. El volumen ocupado por el material incluye partículas de carbón activado, poros, y espacio entre partículas. Para esta determinación, se colocó en un contenedor de 1 cm^3 con masa conocida, una cierta cantidad de carbón, llenando el contenedor con carbón hasta la marca de 1 cm^3 y golpeándolo repetidamente contra una superficie para lograr una distribución y compactación uniforme entre las partículas de carbón. Después se pesó todo el conjunto (contenedor más carbón).

3.5.4. Punto de carga cero

El punto de carga cero (pH_{PZC}) determina el carácter ácido o básico de la superficie de los carbones preparados. Para esto, se colocaron 50 cm^3 de solución 0.01 M de NaCl (J.T. Baker) en frascos con tapa, después se ajustó el pH de las soluciones entre 6 y 2, usando HCl 0.1 N (J.T. Baker), y entre 7 y 12, con NaOH 0.1 N (J.T. Baker). Se agregaron 0.15 g de los carbones a cada una de las soluciones y el pH final se midió después de 48 horas bajo agitación continua a temperatura ambiente. El pH_{PZC} es el punto en el que la curva pH_{final} vs $\text{pH}_{\text{inicial}}$ intersecta con la línea $\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{pH}_{\text{final}}$.

3.5.5. Análisis elemental

El análisis elemental es un método primario que provee información acerca de la composición química del material a analizar. El análisis elemental de los

carbones y su precursor fue realizado con un analizador Perkin Elmer (2499 C, H, N, Series III) usando acetanilida como referencia.

3.5.6. Análisis FT-IR

Los grupos funcionales presentes en los carbones activados y en su precursor (semillas de zapote negro), fueron determinados por medio de espectroscopía infrarroja, usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer FT-IR Frontier con accesorio universal de muestra ATR.

3.5.7. Análisis termogravimétrico

El comportamiento térmico de los carbones entre 50 y 900 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, fue evaluado con respecto a su precursor usando un analizador termogravimétrico (Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e), bajo una atmósfera de N₂.

3.5.8. Análisis microestructural

La morfología de la superficie de los carbones activados fue observada usando un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-6010PLUS/LA. Las partículas de los carbones activados fueron dispersas en una cinta de grafito y después recubiertas con oro, para prevenir la acumulación de carga en las muestras.

3.6. Desorción y regeneración

Para determinar qué tan viable es reutilizar los carbones activados, se realizaron pruebas de desorción para los colorantes catiónicos BR18 y BB3, y para los colorantes aniónicos AB74 Y RR222, usando agua destilada fría y caliente. La cantidad empleada de carbón activado y el volumen de agua utilizado fueron los mismos que en el proceso de adsorción (5 mg/dm³). Los carbones activados ya

utilizados fueron secados en una estufa por 12 horas a 70 °C para evitar la combustión de los colorantes adsorbidos y después fueron puestos en contacto con agua fría con agitación por 1 hora. Las muestras fueron extraídas de las soluciones para cuantificar espectrofotométricamente la cantidad de colorante desorbido. Posteriormente, las soluciones fueron retornadas a la solución en desorción con el fin de no alterar el volumen, y después fueron calentadas y agitadas por una hora. Concluido este tiempo, las soluciones se dejaron enfriar y se cuantificó nuevamente la cantidad de colorante desorbido.

La regeneración de los carbones se realizó mediante la combustión de los carbones secos ya utilizados a 400 °C por 1 hora. Los carbones regenerados se dejaron enfriar, se tamizaron para obtener partículas con un tamaño entre 0.25 y 0.42 mm, y se secaron en una estufa a 120 °C por 20 h. Después de la regeneración, se realizaron pruebas de adsorción de todos los colorantes estudiados en este trabajo, bajo las mismas condiciones antes de la regeneración, y se determinó su nueva capacidad de adsorción.

4. Resultados y discusión

4.1. Caracterización de los carbones activados

4.1.1. Densidad aparente

Los carbones CarZN400, CarZN600 y CarZN800 presentaron densidades similares de 0.402, 0.397 y 0.372 g/cm³, respectivamente. Estos valores indican que la densidad de los carbones disminuye ligeramente con el incremento de temperaturas a la que fueron carbonizados (673, 873 y 1073 K). De acuerdo a la

clasificación propuesta por Ahmedna *et al.* (2000)⁸³, los carbones obtenidos pueden considerarse como carbones de densidad media.

4.1.2. Punto de carga cero

El pH_{PZC} de los carbones activados fue de 2.32 para CarZN400, 2.08 para CarZN600 y 2.13 para CarZN800. Estos valores indican que los carbones poseen un carácter altamente ácido en su superficie. El carácter ácido de los carbones activados puede ser atribuido al tratamiento del precursor con el ácido fosfórico.

4.1.3. Análisis elemental

En la Tabla 6 se presenta el análisis elemental de los carbones activados y se compara con el de su precursor. Los resultados muestran una clara disminución en el contenido de carbono e hidrógeno conforme la temperatura de carbonización aumenta. Esto indica la disminución de grupos funcionales que estuvieron presentes en el precursor debida a la combustión durante la síntesis de los carbones. Aunque el contenido de nitrógeno en los carbones y el precursor es muy bajo e incluso ausente en el caso de CarZN800, esto sugiere la presencia de grupos funcionales básicos, lo cual se confirmó con sus respectivos espectros de FT-IR.

Tabla 6. Análisis elemental de los carbones activados y su precursor.

| Muestra | %C | %H | %N |
|-----------|------|-----|-----|
| Precursor | 42.5 | 9.2 | 0.2 |
| CarZN400 | 38.4 | 7.8 | 0.1 |
| CarZN600 | 37.5 | 6.1 | 0.1 |
| CarZN800 | 37.0 | 5.8 | 0.0 |

4.1.4. Análisis FT-IR

La figura 1 compara los espectros de infrarrojo de los carbones activados y su precursor. El espectro del precursor muestra una banda de absorción entre 3400 a 3250 cm^{-1} , la cual corresponde al modo de vibración de elongación de los grupos hidroxilo νOH , los cuales son característicos en los materiales celulósicos. En 2900 y 1020 cm^{-1} se observan bandas pertenecientes a los modos de vibración de deformación de grupos alcano $\nu\text{C-H}$ y grupos éter $\nu\text{C-O-C}$, respectivamente. El precursor también muestra una banda en 1629 cm^{-1} , atribuida al modo de vibración de flexión de grupos amina $\delta\text{N-H}$. En los espectros de los carbones se observan menos bandas, lo cual indica que la carbonización del precursor produce la desaparición de las señales de los grupos orgánicos menos estables térmicamente.

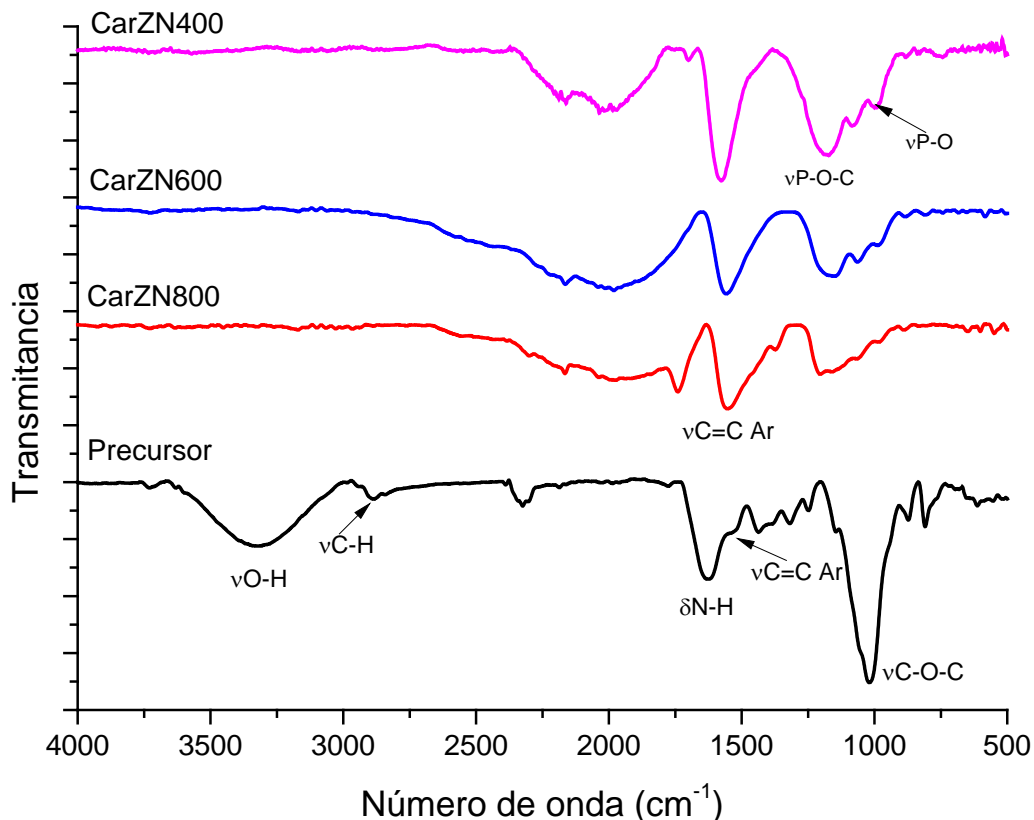


Figura 1. Espectros de infrarrojo de los carbones activados preparados a partir de semillas de zapote negro.

Entre 1578 y 1599 cm^{-1} , se observa una banda atribuida al modo de vibración de elongación del enlace $\nu\text{C}=\text{C}$ de anillos aromáticos para los tres carbones. Debido al tratamiento químico con H_3PO_4 , aparecen dos nuevas bandas; estas bandas, las cuales corresponden a los grupos fosfatos que son térmicamente estables, pueden ser observados a 1189 y 992 cm^{-1} .

4.1.5. Análisis termogravimétrico

La figura 2 muestra los termogramas obtenidos para los carbones activados y su precursor. Se puede observar que los carbones activados muestran una mejor estabilidad térmica en comparación con el precursor.

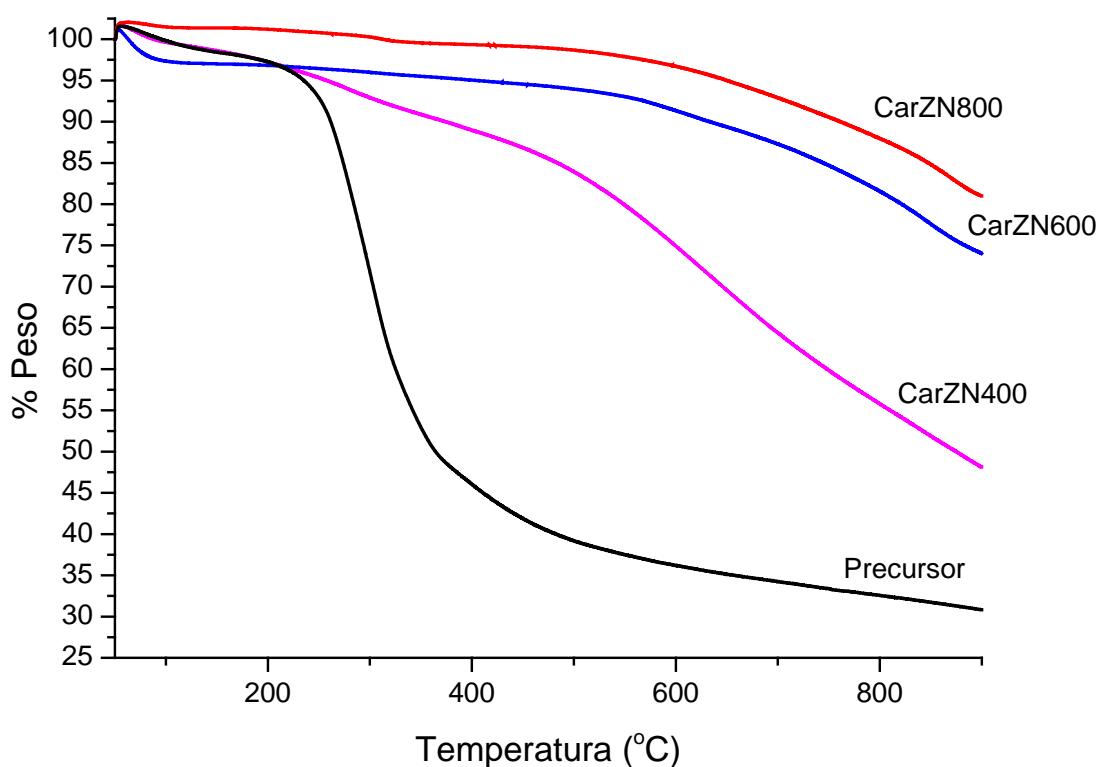


Figura 2. Termogramas de los carbones activados preparados a partir de semillas de zapote negro.

El termograma correspondiente al precursor muestra una pérdida de peso aproximadamente de 5% entre 50 y 250 °C, debido a la eliminación de agua.

Entre 250 y 400 °C, el precursor experimenta una gran pérdida de peso (~50%) debida a su descomposición térmica. A los 900 °C, su pérdida es de 70 %, causada por la carbonización de la materia orgánica. El porcentaje de carbón residual es de 30%. El termograma para CarZN400 muestra que este pierde aproximadamente 50 % de su peso en el rango de temperaturas entre 50 y 900 °C, mientras que CarZN600 pierde aproximadamente 26% y CarZN800 pierde 20%. Por lo tanto, CarZN800 muestra una mayor estabilidad térmica en comparación con CarZN400 y CarZN600. Esto indica que la estabilidad térmica de los carbones aumenta conforme se incrementa la temperatura de carbonización, debido a que tienen una pequeña cantidad de materia orgánica remanente después del proceso de carbonización.

4.1.6. Análisis microestructural

La figura 3 muestra la morfología de los carbones activados. En general, las micrografías de SEM revelaron la formación de partículas heterogéneas con bordes angulosos, y con cavidades de forma y tamaño irregular para los tres carbones; la mayor parte de las partículas tienen una superficie rugosa, debido a las cavidades que apenas pueden ser apreciadas, sin embargo, existen algunas partículas que presentan una superficie aparentemente lisa. A mayores ampliaciones, se puede observar la presencia de cavidades, la cuales tienen forma circular u ovalada. Las figuras 3C, 3G y 3K muestran perfiles en los cuales se puede observar que dentro de las cavidades hay algunas partículas de carbón adheridas. También se aprecia que estas cavidades tienden a ser alargadas y profundas. La figura 3D muestra cavidades con diámetros entre 5 y 40 μm aproximadamente y se alcanza a observar que existen pequeñas cavidades dentro de las mismas.

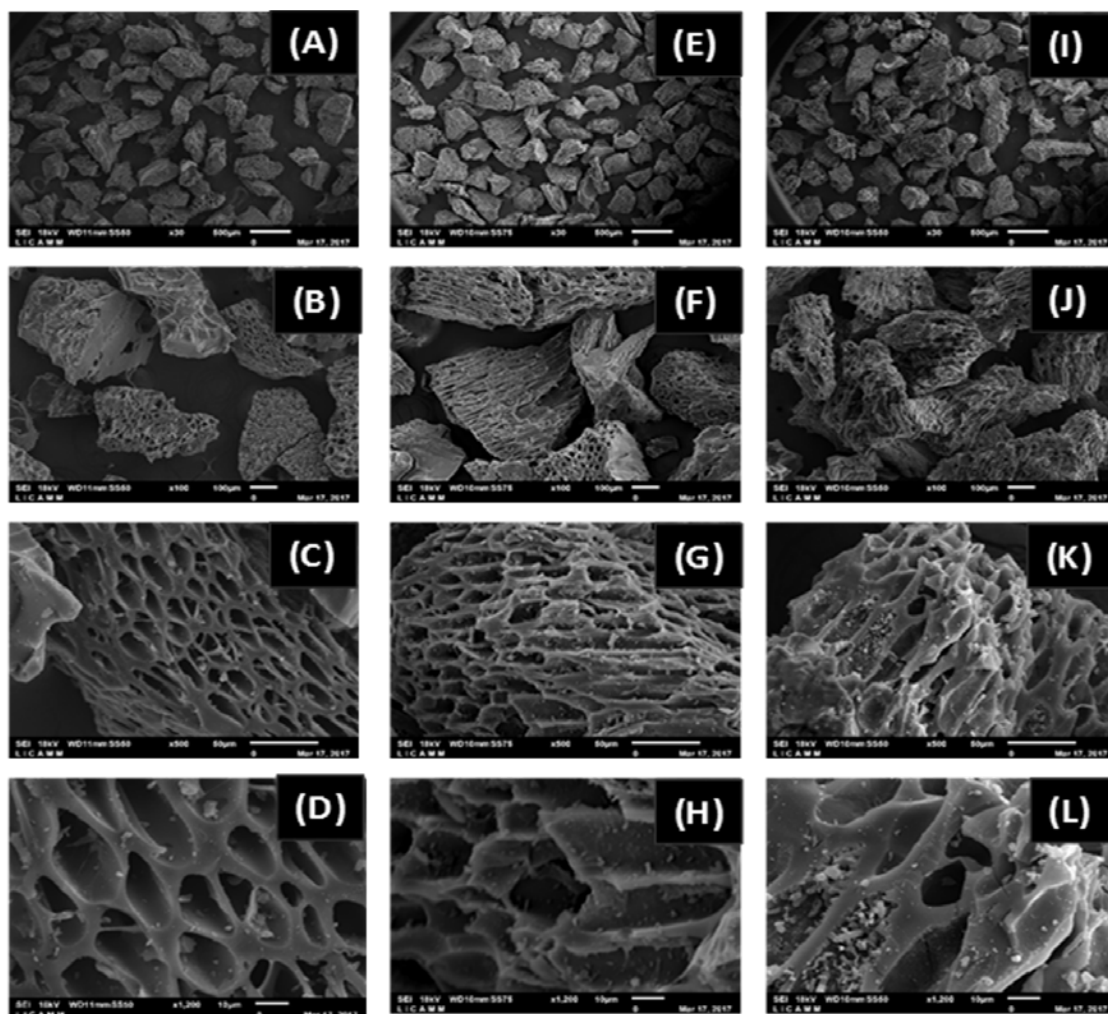


Figura 3. Imágenes de SEM de CarZn400 (A-D), CarZn600 (E-H) y CarZn800 (I-L).

4.2. Adsorción de colorantes en soluciones acuosas

Los resultados de la adsorción de colorantes en soluciones acuosas con una concentración inicial de 300 mg/dm^3 se muestran en la figura 4. Se puede observar que la cantidad adsorbida a expresada como miligramos de colorante adsorbido por gramos de carbón utilizado (mg/g), es alta, y oscila entre 54.7 y 60.2 mg/g para los colorantes catiónicos. No obstante el carácter aniónico del colorante AB74, fue adsorbido en una proporción semejante a la de los

colorantes catiónicos (49.6-59.4 mg/g). También los colorantes aniónicos DB80 y RR222 fueron adsorbidos por los carbones aunque en menor proporción.

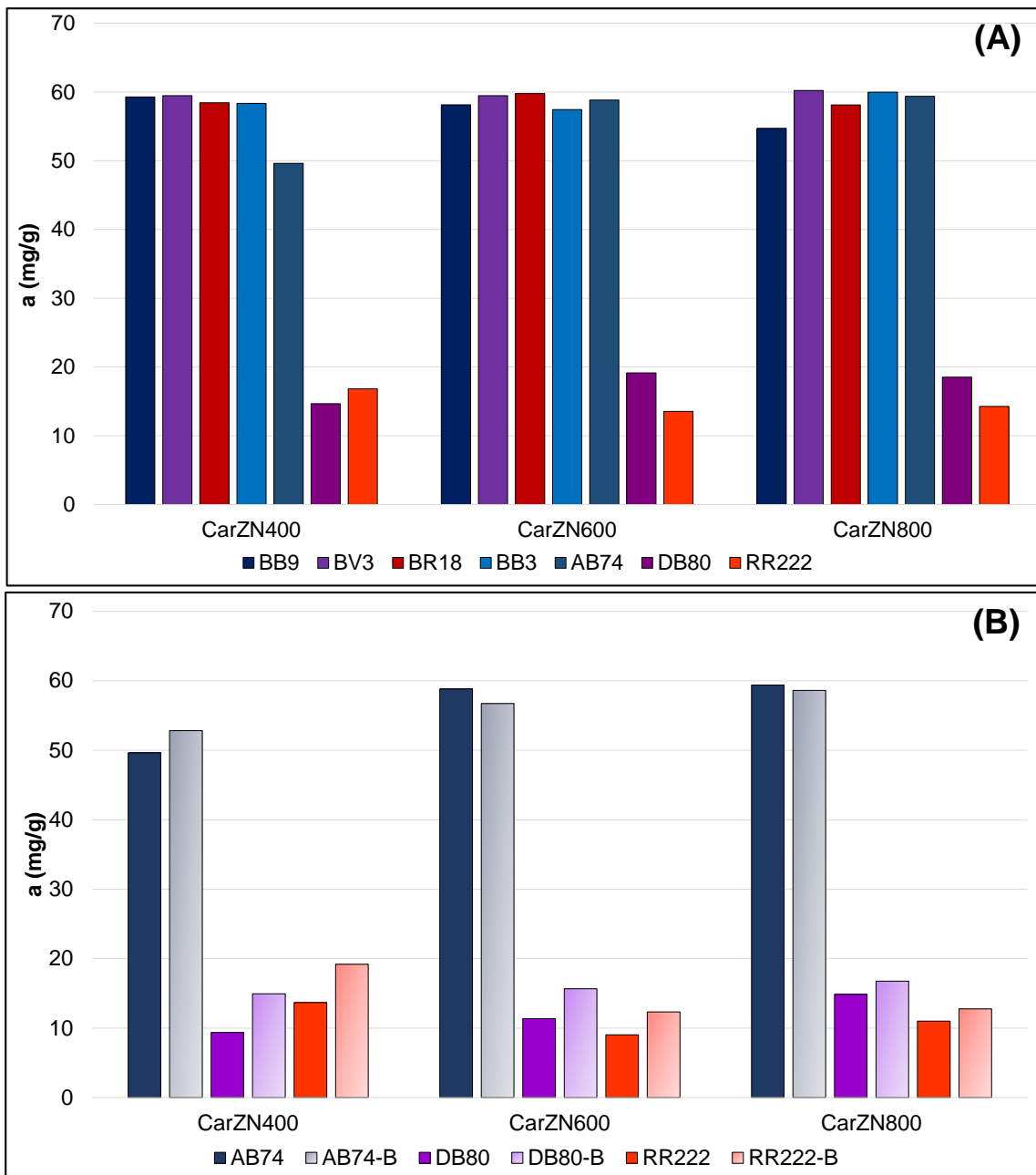


Figura 4. Adsorción de colorantes textiles con una concentración inicial de 300 mg/dm³ en medio ácido (A) y mejoramiento en la adsorción de colorantes aniónicos en medio básico (B).

Los porcentajes de adsorción de los colorantes catiónicos fueron cercanos al 100%. Estos porcentajes fueron alcanzados debido al carácter ácido de la

superficie de los carbones ($pH_{PZC} \approx 2$). Para los colorantes aniónicos DB80 y RR222, los porcentajes de adsorción oscilaron entre 22.7 y 31.9%. Estos menores porcentajes de adsorción ocurren debido a la repulsión entre la superficie aniónica y especies con un carácter similar. Aun así, pueden ser adsorbidos por la interacción entre moléculas de colorante y grupos funcionales remanentes en los carbones activados con un carácter catiónico, y por la porosidad de los carbones. Aunque AB74 posee un carácter aniónico, este fue adsorbido en mayor proporción que los otros dos colorantes aniónicos, oscilando sus porcentajes de adsorción entre 84 y 99%. Esto puede ser atribuido al hecho de que AB74 posee una estructura más compacta con menos grupos sulfónicos (Tabla 5), comparado con las estructuras de DB80 y RR222. Aunque la capacidad de adsorción de los colorantes básicos fue similar en los tres carbones, en el caso de los colorantes aniónicos, no ocurre lo mismo.

4.2.1. Adsorción de colorantes aniónicos en medio básico

Los resultados de adsorción cuando el pH en la solución fue modificado (Figura 4B) indicaron que la adsorción de los colorantes aniónicos mejoró aproximadamente 30% en un medio menos ácido (el pH de las soluciones acuosas fue ligeramente mayor a 9). Para AB74 en CarZN600 y CarZN800, no es necesario modificar el pH de ácido a básico debido a que su capacidad de adsorción es alta aún en medio ácido.

4.2.2. Isotermas de adsorción

La figura 5 muestra las isotermas de adsorción para los colorantes catiónicos (A) y aniónicos (B).

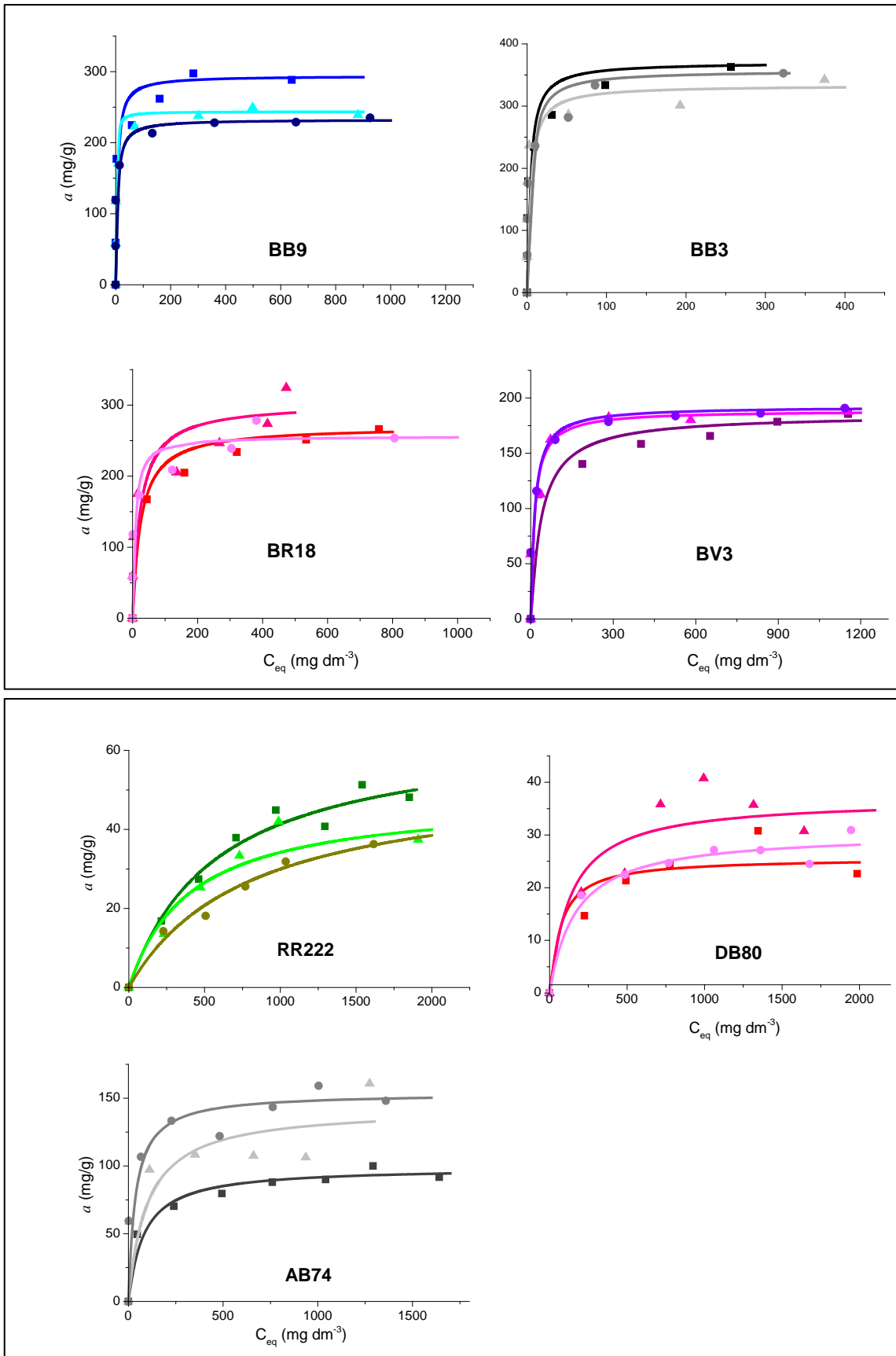


Figura 5. Isothermas de adsorción de colorantes catiónicos (A) y aniónicos (B).
 ■ CarZN400, ▲ CarZN600, ● CarZN800.

En estas isothermas se puede apreciar una vez más, aún a altas concentraciones, que los colorantes catiónicos son adsorbidos en mayor proporción comparado con los colorantes aniónicos. Este comportamiento ocurre, como ya se ha mencionado, debido al carácter aniónico ($pH_{PZC} \approx 2$) de la superficie de los carbones y debido a la presencia de grupos funcionales aniónicos (Figura 1). En las isothermas, los puntos representan los resultados experimentales, y las curvas representan el comportamiento de acuerdo a la ecuación de Langmuir.

Las isothermas de adsorción indicaron que BB9 y BB3, los cuales tienen estructuras moleculares similares (Tabla 5), tuvieron el mismo comportamiento en adsorción, siendo adsorbidos en mayor proporción sobre CarZN400. Por el contrario, para BR18 y BV3, su adsorción fue mayor en CarZN600. Para los colorantes aniónicos, se puede observar que DB80 y RR222 fueron adsorbidos en menor proporción que AB74. Esto podría ocurrir debido a que el tamaño de las moléculas de DB80 y RR222 son mucho más grandes comparadas con las moléculas de AB74 (Tabla 5).

Tratando los datos de adsorción con el modelo de Langmuir el cual describe la adsorción en superficies homogéneas sin interacción entre las moléculas, fue posible calcular la máxima capacidad de adsorción (a_m) de los colorantes. La Tabla 7 muestra los parámetros obtenidos del modelo de Langmuir y sus coeficientes de correlación, los cuales fueron mayores de 0.99 para colorantes catiónicos y entre 0.90 y 0.99 para colorantes aniónicos, los cuales indican que cuando se tiene mayor adsorción, los datos ajustan mejor al modelo de Langmuir.

La constante de Langmuir, la cual está relacionada con la energía de adsorción, fue mayor en los colorantes catiónicos (0.026-0.774 dm³/g) comparado al de los colorantes aniónicos (0.001-0.027 dm³/g), y esto indica que los colorantes catiónicos tienen una mayor energía de enlace durante su adsorción sobre los carbones.

Tabla 7. Parámetros de Langmuir para colorantes catiónicos y aniónicos.

| Colorante | CarZN400 | | | CarZN600 | | | CarZN800 | | |
|-----------|-----------------|-------------------------------|--------|-----------------|-------------------------------|--------|-----------------|-------------------------------|--------|
| | a_m (mg/g) | K_L (dm ³ /g) | R^2 | a_m (mg/g) | K_L (dm ³ /g) | R^2 | a_m (mg/g) | K_L (dm ³ /g) | R^2 |
| BB9 | 294.1 | 0.175 | 0.9985 | 243.9 | 0.774 | 0.9994 | 232.6 | 0.176 | 0.9996 |
| BV3 | 185.2 | 0.026 | 0.9947 | 188.7 | 0.074 | 0.9994 | 192.3 | 0.073 | 0.9996 |
| BB3 | 370.4 | 0.273 | 0.9984 | 333.3 | 0.252 | 0.9957 | 357.1 | 0.277 | 0.9987 |
| BR18 | 270.3 | 0.041 | 0.9955 | 303.0 | 0.043 | 0.9701 | 256.4 | 0.138 | 0.9960 |
| AB74 | 99.0 | 0.012 | 0.9925 | 142.9 | 0.010 | 0.9008 | 153.8 | 0.027 | 0.9907 |
| DB80 | 25.6 | 0.015 | 0.9367 | 36.9 | 0.007 | 0.9085 | 30.5 | 0.006 | 0.9697 |
| RR222 | 65.4 | 0.002 | 0.9545 | 48.1 | 0.003 | 0.9279 | 53.8 | 0.001 | 0.9357 |

4.2.3. Superficie específica BET

Mediante el análisis de las isotermas de adsorción de N₂, fue posible determinar los parámetros texturales de los carbones activados que se reportan en la Tabla 8. Los tres carbones presentan S_{BET} superiores a 600 m²/g. CarZN400 exhibió la mayor superficie específica (879 m²/g), lo cual corresponde con el mayor volumen de poros (0.49 cm³/g). Se puede apreciar que la S_{BET} disminuye conforme aumenta la temperatura de carbonización de los carbones, al igual que V_{TP} y V_{μP} contrario a lo que ocurre con el carbón generado de cáscara de yuca⁸⁴. La disminución de la superficie con el incremento de la temperatura puede deberse a que se degrada más materia orgánica, como se observa en las curvas correspondientes en los termogramas (Figura 2) y por lo tanto disminuye su masa. Esto se corrobora con los porcentajes de rendimiento de los tres carbones activados, 37.9, 24.5 y 8%, obtenidos a 400, 600 y 800 °C, respectivamente, los cuales disminuyen significativamente al aumentar la temperatura. Es decir, al

incrementar la temperatura de carbonización se provoca una disminución de la porosidad debido a una contracción volumétrica por la carbonización de la materia orgánica, semejante a lo reportado por Aik Chong Lua *et al*⁸⁵.

Sin embargo, se observó que a mayor temperatura de carbonización, la relación del volumen de mesoporos aumenta. Los volúmenes de microporos fueron más pequeños en comparación con los volúmenes totales de los poros. Esto significa que la porosidad de los tres carbones es atribuida en mayor proporción a la presencia de mesoporos con diámetros promedio entre 2.2 y 2.3 nm muy cercanos a los de los microporos.

Tabla 8. Principales parámetros texturales de los carbones activados preparados utilizando como precursor el hueso de zapote negro.

| Carbón activado | S_{BET} (m²/g) | V_{TP} (cm³/g) | $V_{\mu P}$ (cm³/g) | V_{MesOP} (cm³/g) | % $\frac{V_{MesOP}}{V_{TP}}$ | D_{AP} (nm) |
|------------------------|---|---|--|--|--|-------------------------------------|
| CarZN400 | 879 | 0.49 | 0.18 | 0.31 | 63.3 | 2.3 |
| CarZN600 | 652 | 0.37 | 0.11 | 0.26 | 70.3 | 2.3 |
| CarZN800 | 615 | 0.33 | 0.07 | 0.26 | 78.8 | 2.2 |

Los valores de las superficies específicas determinadas por adsorción de N₂, explican porque las isothermas de adsorción de CarZN400 (879 m²/g) tanto para los colorantes catiónicos como aniónicos se encuentran por encima de las correspondientes a CarZN600 (652 m²/g) y CarZN800 (615 m²/g). Y que entre estos dos últimos casi no hay diferencia ya que sus superficies específicas son semejantes.

4.3. Adsorción de colorantes y mejoramiento en la calidad de aguas residuales textiles

Los efluentes textiles son una mezcla compleja de algunos otros contaminantes, incluidos los colorantes, como sales, fibras, surfactantes, oxidantes, etc. Estos contaminantes pueden bloquear sitios activos en la superficie de los carbones, afectando la capacidad de los carbones para remover colorantes. Los

porcentajes de remoción de colorantes presentes en aguas residuales provenientes del proceso de teñido de telas de algodón fueron de 75 y 88 % para CarZN400, 86.4 y 90 % para CarZN600 y 83 y 89% para CarZN800 para WW1 y WW2, respectivamente. El mejoramiento en la calidad de las aguas residuales comparando la disminución en los sólidos suspendidos, DQO y color antes y después del tratamiento de adsorción se muestra en la figura 6.

Se puede observar que la cantidad de sólidos suspendidos (Figura 6A) disminuye significativamente después del tratamiento, de la misma forma como la DQO (Figura 6B) y el color (Figura 6C) para ambos efluentes. Solo el pH no cambia significativamente para ambos efluentes después del tratamiento. Para WW1, este permanece en 10, lo cual puede ser debido a la gran cantidad de sales utilizadas durante el proceso de teñido. Para aguas residuales textiles, la NOM-CCA-014-ECOL/1993 demanda un pH entre 6 y 9 ⁸⁶, sin embargo, con el fin de alcanzar el pH requerido por la norma, podría implementarse un proceso de neutralización después del tratamiento de adsorción. Para WW2, el cual tuvo un pH neutro, este se encontró dentro de los límites establecidos por la norma después del tratamiento. Esta norma también demanda una DQO promedio de 200 e instantánea de 240 mg/dm³ lo cual es cumplido tratando WW1 con CarZN600 y CarZN800. Para WW2, los tres carbones cumplieron con la norma. Aunque la norma no considera el color como un parámetro de la calidad del agua residual proveniente de la industria textil en la Fig. 6C se aprecia que este disminuye considerablemente para los efluentes tratados, no obstante que también existen presentes otros contaminantes además de los colorantes.

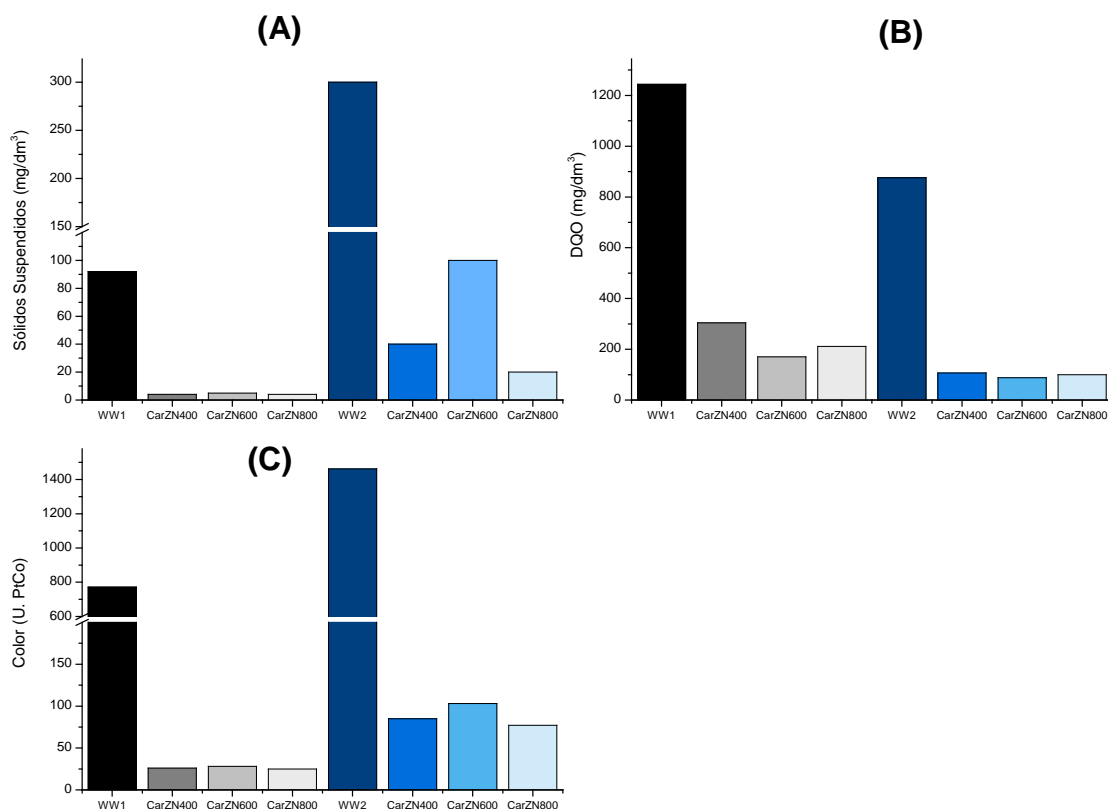


Figura 6. Mejoramiento en la calidad de aguas residuales textiles respecto a sólidos suspendidos (A), DQO (B), y color (C).

4.4. Adsorción de metales pesados en soluciones acuosas

Los resultados para la adsorción de metales pesados presentes de manera individual en soluciones acuosas con un pH ácido (Tabla 4) y concentraciones iniciales entre 25 y 50 mg/dm³ son presentados en la figura 7A.

Se puede apreciar que el Cr fue el metal adsorbido en mayor proporción, alrededor de 10 mg/g, seguido por Cu y Fe, los cuales oscilan entre 6 y 8 mg/g, Pb fue adsorbido en menor proporción, aproximadamente 5 mg/g sobre CarZN600. Cuando los metales fueron mezclados en solución acuosa (Figura 7B), se puede observar que la cantidad adsorbida individual disminuye ligeramente.

Este comportamiento se puede deber a que el pH de la mezcla (pH = 2.8), siendo más bajo que el pH que presentaron los demás metales en soluciones individuales, no favorecen la adsorción, y hay más competencia por los sitios

activos para su adsorción. Sin embargo, la cantidad total de metales pesados adsorbidos en los carbones se incrementó considerablemente, 25.7, 25.3 y 28.2 mg/g para CarZN400, CarZN600 y CarZN800, respectivamente.

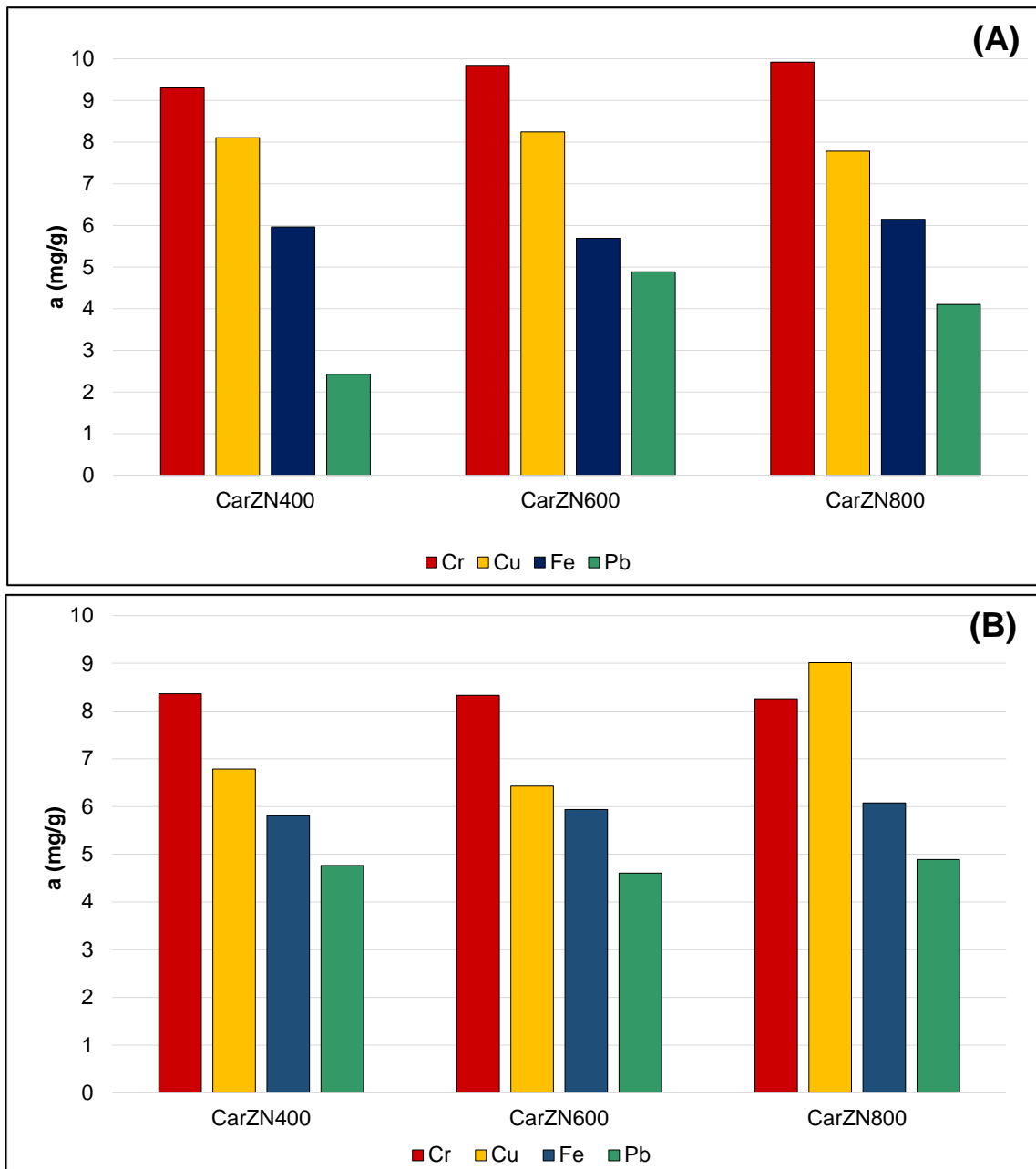


Figura 7. Adsorción de metales pesados en soluciones acuosas individualmente (A) y en mezcla (B).

4.5. Adsorción de metales pesados en aguas residuales

La adsorción de metales pesados fue evaluada en dos muestras (S1 y S2) de aguas residuales mineras las cuales contenían una gran cantidad de sólidos sedimentables ($12 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ para S1 y $29 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ para S2), así como otros contaminantes. La figura 8 muestra los resultados después del tratamiento con los carbones activados.

Se puede apreciar que la adsorción es alta a pesar de la presencia de otros contaminantes. Cuando los metales se encontraron en aguas residuales, para S1, la cantidad adsorbida total sobre los carbones fue de 26, 30.3 y 29.2 mg/g para CarZN400, CarZN600 y CarZN800, respectivamente. Para S2, las cantidades adsorbidas sobre CarZN400, CarZN600 y CarZN800 fueron 30.6, 29 y 25.3 mg/g, respectivamente.

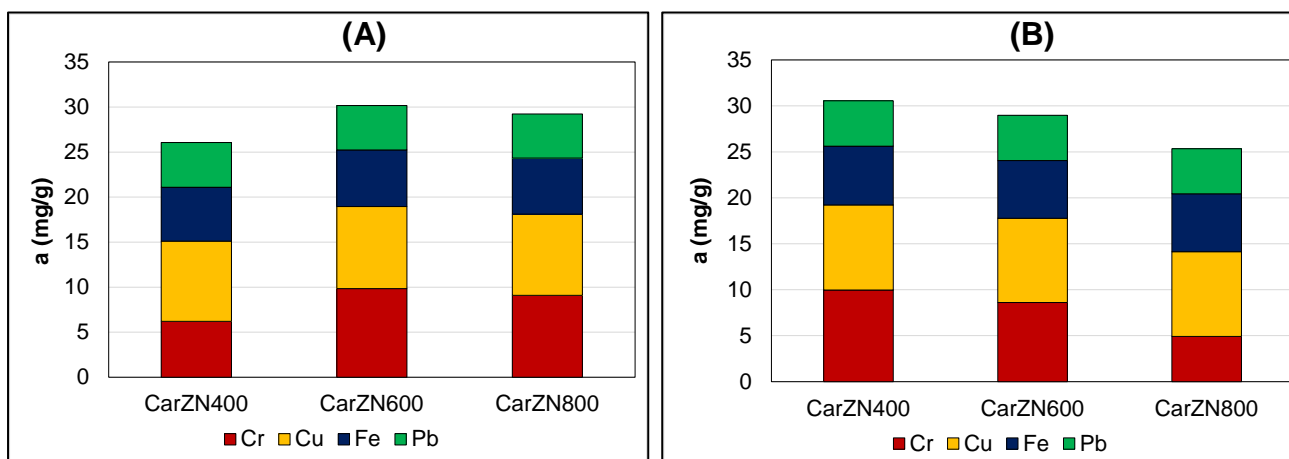


Figura 8. Adsorción de metales pesados presentes en aguas residuales S1 (A) y S2 (B).

La mejora en la adsorción, a pesar de la presencia de otros contaminantes, ocurrió debido a que pH de las aguas residuales (7.4 y 7.7) fue mayor que el de la mezcla de metales en solución acuosa (2.8). El tratamiento con los carbones

fue altamente efectivo considerando la gran cantidad de sedimentos que las aguas residuales contenían y que pudieron haber inhibido el proceso de adsorción. Usando los carbones activados, fue posible remover entre 94 y 100 % de los metales. Cr y Cu fueron adsorbidos en mayor proporción. Estos altos porcentajes de remoción de cationes metálicos ocurrieron debido al carácter altamente ácido de la superficie de los carbones ($pH_{PZC} \approx 2$).

4.6. Mejoramiento en la calidad de aguas residuales de mina

Las figuras 9 y 10 muestran los resultados obtenidos del mejoramiento de la calidad de las aguas residuales. Estos resultados indican que los parámetros tales como sólidos totales, DQO y color disminuyen en gran proporción después del tratamiento con los carbones. Aunque en una proporción más pequeña, los sulfatos, fosfatos, nitritos y nitratos también fueron reducidos durante el proceso de adsorción, y el pH disminuyó ligeramente.

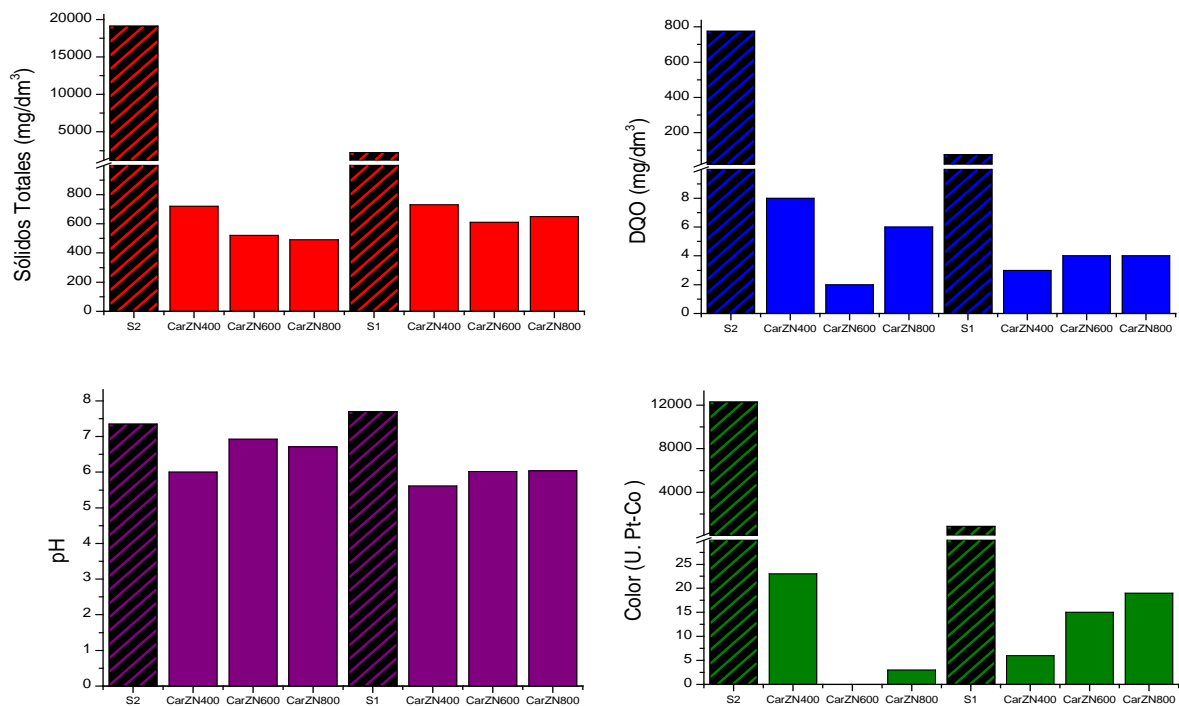


Figura 9. Mejoramiento de la calidad de aguas residuales de mina (Sólidos totales, DQO, pH, Color).

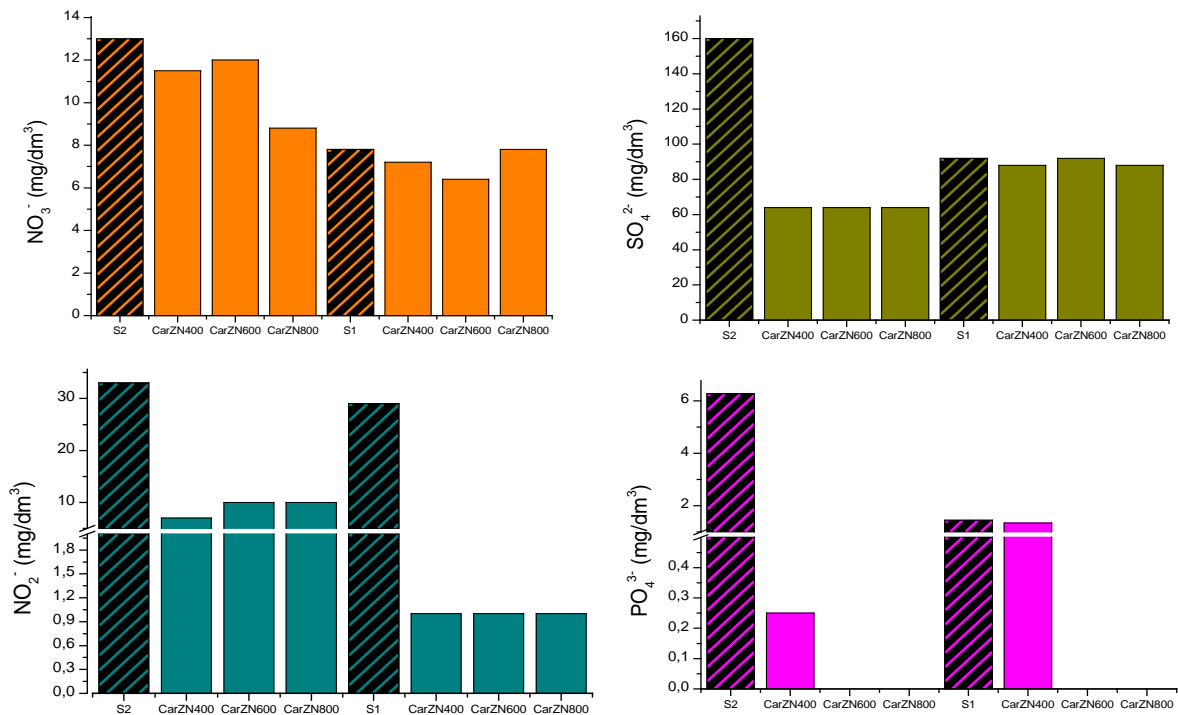


Figura 10. Mejoramiento de la calidad de aguas residuales de mina (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^-).

La NOM-CCA-017-ECOL/199335 la cual establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria de acabados metálicos ⁸⁷ demanda una concentración límite de Cr de 1.0-1.2 mg/dm³, 0.5-1.0 mg/dm³ para Cu, 1.0-1.2 mg/dm³ para Fe y 0.6-0.7 mg/dm³ para Pb. Los tres carbones activados fueron capaces de cumplir con estos requerimientos. Respecto al pH, la norma permite valores entre 6 y 9, lo cual también fue cumplido después del tratamiento de adsorción.

4.7. Desorción y regeneración

4.7.1. Desorción

Las pruebas de desorción mostraron que los colorantes catiónicos BR18 y BB3 casi no son desorbidos después de ser lavados con agua caliente, lo cual indica

la fuerte interacción que existe entre las moléculas de colorante y los grupos funcionales de carácter aniónico presentes en los carbones activados, los cuales fueron conferidos por la activación química. El porcentaje de desorción de los colorantes aniónicos AB74 y RR222 también fue muy bajo (0.03 y 0.02 %, respectivamente). De igual manera, estos resultados indican que no es viable reutilizar los carbones mediante técnicas de lavado con agua.

4.7.2. Regeneración

Como se estudió anteriormente, la desorción de los colorantes no es viable, por lo tanto, se debe recurrir a otros métodos como el tratamiento térmico para poder regenerar y reutilizar los carbones.

Después de la regeneración de los carbones a 400 °C, hubo una pequeña pérdida de masa, por lo que los porcentajes de rendimiento de los carbones regenerados fueron calculados. Los porcentajes de rendimiento después de la regeneración para CarZN400, CarZN600 y CarZN800 fue de 67.6, 90.0 y 94.8 %, respectivamente. CarZN800 presentó un mayor porcentaje de rendimiento, debido a que es el carbón con mayor estabilidad térmica, mientras que CarZN400 es el carbón que presenta menor rendimiento, debido a que tiene una estabilidad térmica menor (Figura 2).

La figura 11 muestra los resultados obtenidos de las pruebas de adsorción. Los resultados indican que después de la regeneración, los carbones siguen manteniendo una gran capacidad de adsorción, como en el caso de los carbones sin regenerar o “nuevos”. La adsorción de los colorantes catiónicos BB9, BV3, BR18 y BB3 oscila entre 58.1 a 59.1 mg/g, mientras que en los colorantes

aniónicos AB74, DB80 y RR222, la cantidad adsorbida oscila entre 10.5 a 58.8 mg/g.

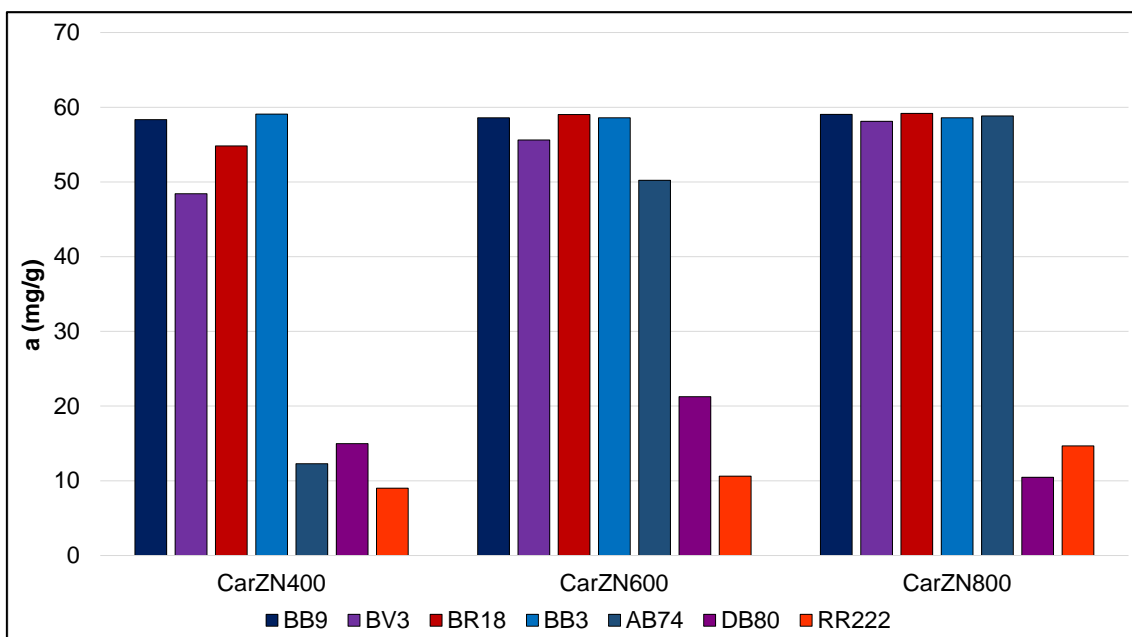


Figura 11. Adsorción de colorantes textiles por carbones regenerados.

5. Conclusiones

Las semillas de zapote negro pueden ser usadas en la preparación de carbones activados con fines ambientales. Usando los carbones activados sintetizados, fue posible remover metales pesados y colorantes. Metales pesados como Cr, Cu, Fe, y Pb fueron removidos en porcentajes cercanos a 100 %, tanto en soluciones acuosas como en aguas residuales, a pesar de la gran cantidad de sólidos sedimentables y otros contaminantes presentes en los efluentes de mina. Después del tratamiento de adsorción, la calidad de los efluentes de la industria minera mejoró, cumpliendo con los requerimientos establecidos por la norma NOM-CCA-017-ECOL/1993.

Se probó que el pH es un factor que tiene influencia en la capacidad de adsorción de los carbones. En este caso, un pH menos ácido mejoró la adsorción de metales pesados. Usando una dosis de 5 mg/dm^3 de carbón, fue posible remover hasta 100% de colorantes catiónicos presentes en soluciones acuosas. Debido al carácter ácido de la superficie de los carbones, los colorantes aniónicos fueron adsorbidos en menor proporción.

La calidad de las aguas residuales textiles también mejoró después del tratamiento con los carbones sintetizados. El color y la DQO disminuyeron cumpliendo con los límites establecidos por la norma NOM-CCA-014-ECOL/1993. El pH fue un factor que también mejoró el proceso de adsorción de colorantes aniónicos. La caracterización de los carbones activados por medio de su densidad aparente, AE, FT-IR, TGA, pH_{PZC} y SEM permitió explicar algunas de sus propiedades y capacidad de adsorción. Las propiedades texturales de los carbones, obtenidas mediante adsorción de N_2 y tratamiento de los datos con la ecuación de BET, mostraron que los carbones activados poseen un área específica superficial relativamente alta ($>600 \text{ m}^2/\text{g}$), siendo CarZN400 el carbón que exhibe la mayor superficie específica ($879 \text{ m}^2/\text{g}$). Por otro lado, se encontró que la superficie específica de los carbones disminuye conforme se aumenta la temperatura de carbonización, lo cual se puede atribuir a la pérdida de masa durante la carbonización y a la contracción volumétrica que sufren los carbones. Este hecho permite concluir que el mejor carbón preparado fue el carbonizado a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (CarZN400), lo que indica que no es necesario el consumo excesivo de energía en la preparación de carbones con una alta capacidad de adsorción tanto de metales pesados como de colorantes textiles. Además, los carbones pueden

ser regenerados térmicamente y reutilizados al menos una vez, sin pérdidas significativas en su capacidad de adsorción.

6. Referencias

- 1 Hernández Montoya, V.; Mendoza Castillo, D. I.; Bonilla Petriciolet, A.; Montes Morán, M.; Pérez Cruz, M. Role of the pericarp of *Carya illinoensis* as biosorbent and as precursor of activated carbon for the removal of lead and acid blue 25 in aqueous solutions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2011**, 92, 143-151.
- 2 Fu, F.; Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* **2011**, 92, 407-418.
- 3 Faria, P.; Orfao, J.; Pereira, M. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Research* **2004**, 38, 2043-2052.
- 4 Peláez Cid, A. A.; Vázquez Barranco, A.; Herrera González, A. M. Elimination of dyes present in textile industry wastewater using adsorbent materials prepared from broccoli stem. *Advanced Materials Research* **2014**, 976, 207-211.
- 5 Peláez Cid, A. A.; Herrera González, A. M.; Bautista Hernández, A.; Salazar Villanueva, M. Preparation and characterization of activated carbon from *Agave tequilana* Weber for the removal of textile dyes and heavy metals. *Desalination and Water Treatment* **2016**, 57, 21105-21117.
- 6 Hernández Montoya, V.; Bonilla Petriciolet, A. Eds. Lignocellulosic precursors used in the elaboration of activated carbon: characterization techniques

- and applications in the wastewater treatment carbon. In Tech. Croatia. **2012**.
- 7 Omri, A.; Wali, A.; Benzina, M. Adsorption of bentazon on activated carbon prepared from Lawsonia inermis wood: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Arabian Journal of Chemistry* **2016**, 9, 1729-1739.
- 8 Huang, W.; Zhang, H.; Huang, Y.; Wang, W.; Wei, S. Hierarchical porous carbon obtained from animal bone and evaluation in electric double-layer capacitors. *Carbon* **2011**, 49, 838-843.
- 9 Tongpoothorn, W.; Sriuttha, M.; Homchan, P.; Chanthai, S.; Ruangviriyachai, C. Preparation of activated carbon derived from Jatropha curcas fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. *Chemical Engineering Research and Design* **2011**, 89, 335-340.
- 10 Elizalde González, M. P.; Hernández Montoya, V. Removal of acid orange 7 by guava seed carbon: A four parameter optimization study. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 168, 515-522.
- 11 Elizalde González, M. P.; Hernández Montoya, V. Guava seed as an adsorbent and as a precursor of carbon for the adsorption of acid dyes. *Bioresource Technology* **2009**, 100, 2111-2117.
- 12 Elizalde González, M. P.; Hernández Montoya, V. Fruit seeds as adsorbents and precursors of carbon for the removal of anthraquinone dyes. *International Journal of Chemical Engineering* **2008**, 1, 243-253.
- 13 Abassi, M.; Asl, N. R. Removal of hazardous reactive blue 19 dye from aqueous solution by agricultural waste. *Journal of the Iranian Chemical Research* **2009**, 2, 221-230.

- 14 Elizalde González, M. P.; Mattusch, J.; Peláez Cid, A. A.; Wennrich, R. Characterization of adsorbent materials prepared from avocado kernel seeds: Natural, activated and carbonized forms. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2007**, 78, 185-193.
- 15 Ma, H.; Li, J. B.; Liu, W. W.; Miao, M.; Cheng, B. J.; Zhu, S. W. Novel synthesis of a versatile magnetic adsorbent derived from corncob for dye removal. *Bioresource Technology* **2015**, 190, 13-20.
- 16 Baccar, R.; Bouzid, J.; Feki, M.; Montiel, A. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 162, 1522-1529.
- 17 Ngernyen, Y.; Tangsathitkulchai, C.; Tangsathitkulchai, M. Porous properties of activated carbon produced from Eucalyptus and Wattle wood by carbon dioxide activation. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2006**, 23, 1046-1054.
- 18 Subbaiah, M. V.; Vijaya, Y.; Kumar, N. S.; Reddy, A. S.; Krishnaiah, A. Biosorption of nickel from aqueous solutions by *Acacia leucocephala* bark: Kinetics and equilibrium studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2009**, 74, 260-265.
- 19 Acharya, J.; Sahu, J.; Sahoo, B.; Mohanty, C.; Meikap, B. Removal of chromium (VI) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Journal* **2009**, 150, 25-39.
- 20 Bello, G.; Garcia, R.; Arriagada, R.; Sepulveda-Escribano, A.; Rodriguez-Reinoso, F. Carbon molecular sieves from *Eucalyptus globulus* charcoal. *Microporous and Mesoporous Materials* **2002**, 56, 139-145.

- 21 Amin, N. K. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination* **2008**, 223, 152-161.
- 22 Baquero, M.; Giraldo, L.; Moreno, J.; Suárez García, F.; Martínez, A.; Tascon, J. Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2003**, 70, 779-784.
- 23 Liu, W.; Zhang, J.; Zhang, C.; Wang, Y.; Li, Y. Adsorptive removal of Cr (VI) by Fe-modified activated carbon prepared from *Trapa natans* husk. *Chemical Engineering Journal* **2010**, 162, 677-684.
- 24 Bansal, M.; Garg, U.; Singh, D.; Garg, V. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 162, 312-320.
- 25 Phan, N. H.; Rio, S.; Faur, C.; Le Coq, L.; Le Cloirec, P.; Nguyen, T. H. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon* **2006**, 44, 2569-2577.
- 26 Guo, J.; Gui, B.; Xiang, S.-x.; Bao, X.-t.; Zhang, H.-j.; Lua, A. C. Preparation of activated carbons by utilizing solid wastes from palm oil processing mills. *Journal of Porous Materials* **2008**, 15, 535-540.
- 27 Asadullah, M.; Rahman, M. A.; Motin, M. A.; Sultan, M. B. Adsorption studies on activated carbon derived from steam activation of jute stick char. *Journal of Surface Science and Technology* **2007**, 23, 73-80.

- 28 Nabais, J. M. V.; Laginhas, C. E. C.; Carrott, P.; Carrott, M. R. Production of activated carbons from almond shell. *Fuel Processing Technology* **2011**, 92, 234-240.
- 29 Foo, K.; Hameed, B. Preparation and characterization of activated carbon from pistachio nut shells via microwave-induced chemical activation. *Biomass and Bioenergy* **2011**, 35, 3257-3261.
- 30 Demirbas, E.; Dizge, N.; Sulak, M.; Kobya, M. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. *Chemical Engineering Journal* **2009**, 148, 480-487.
- 31 Gastélum Reynoso, G.; Ávila Sosa, R.; Guerrero Beltrán, J. Desarrollo de un producto de zapote negro (*Diospyros dígyna*) de alta humedad. *Temas Selectos Ingeniería en Alimentos* **2008**, 2, 69-78.
- 32 Chang, S. K.; Schonfeld, P. M. Multiple period optimization of bus transit systems. *Transportation Research Part B: Methodological* **1991**, 25, 453-478.
- 33 Rao, M. M.; Rao, G. C.; Sessaiah, K.; Choudary, N.; Wang, M. Activated carbon from *Ceiba pentandra* hulls, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of lead and zinc from aqueous solutions. *Waste Management* **2008**, 28, 849-858.
- 34 Ramalho, R. S. Tratamiento de aguas residuales; Reverté, **1990**.
- 35 Caldera Villalobos, M. Síntesis y caracterización de nuevos polímeros multifuncionales con grupos mesógenos. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, **2015**.
- 36 Rodríguez, R.; García Cortés, Á.; Fernández, R. R. Los residuos minero-metalúrgicos en el medio ambiente; IGME, **2006**.

- 37 Babel, S.; Kurniawan, T. A. Cr (VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere* **2004**, 54, 951-967.
- 38 Borba, C.; Guirardello, R.; Silva, E.; Veit, M.; Tavares, C. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: experimental and theoretical breakthrough curves. *Biochemical Engineering Journal* **2006**, 30, 184-191.
- 39 Paulino, A. T.; Minasse, F. A.; Guilherme, M. R.; Reis, A. V.; Muniz, E. C.; Nozaki, J. Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 301, 479-487.
- 40 Namasivayam, C.; Kadirvelu, K. Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith. *Carbon* **1999**, 37, 79-84.
- 41 Pérez Marín, A.; Zapata, V. M.; Ortuno, J.; Aguilar, M.; Sáez, J.; Lloréns, M. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, 139, 122-131.
- 42 Zhao, M.; Xu, Y.; Zhang, C.; Rong, H.; Zeng, G. New trends in removing heavy metals from wastewater. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2016**, 100, 6509-6518.
- 43 Shih, Y. J.; Lin, C. P.; Huang, Y. H. Application of Fered-Fenton and chemical precipitation process for the treatment of electroless nickel plating wastewater. *Separation and Purification Technology* **2013**, 104, 100-105.

- 44 Peligro, F. R.; Pavlovic, I.; Rojas, R.; Barriga, C. Removal of heavy metals from simulated wastewater by in situ formation of layered double hydroxides. *Chemical Engineering Journal* **2016**, 306, 1035-1040.
- 45 Rostamnezhad, N.; Kahforoushan, D.; Sahraei, E.; Ghanbarian, S.; Shabani, M. A method for the removal of Cu (II) from aqueous solutions by sulfide precipitation employing heavy oil fly ash. *Desalination and Water Treatment* **2016**, 57, 17593-17602.
- 46 Kryvoruchko, A. P.; Yurlova, L. Y.; Atamanenko, I. D.; Kornilovich, B. Y. Ultrafiltration removal of U (VI) from contaminated water. *Desalination* **2004**, 162, 229-236.
- 47 Al Rashdi, B.; Johnson, D.; Hilal, N. Removal of heavy metal ions by nanofiltration. *Desalination* **2013**, 315, 2-17.
- 48 Luo, W.; Phan, H. V.; Xie, M.; Hai, F. I.; Price, W. E.; Elimelech, M.; Nghiem, L. D. Osmotic versus conventional membrane bioreactors integrated with reverse osmosis for water reuse: biological stability, membrane fouling, and contaminant removal. *Water Research* **2017**, 109, 122-134.
- 49 Bernardes, A.; Rodrigues, M. A. S.; Ferreira, J. Z. Electrodialysis and water reuse; Springer, **2016**.
- 50 Charles, J.; Bradu, C.; Morin Crini, N.; Sancey, B.; Winterton, P.; Torri, G.; Badot, P. M.; Crini, G. Pollutant removal from industrial discharge water using individual and combined effects of adsorption and ion-exchange processes: Chemical abatement. *Journal of Saudi Chemical Society* **2016**, 20, 185-194.
- 51 Mani, D.; Kumar, C. Biotechnological advances in bioremediation of heavy metals contaminated ecosystems: An overview with special reference to

- phytoremediation. *International Journal of Environmental Science and Technology* **2014**, 11, 843-872.
- 52 Liu, S.; Ding, Y.; Li, P.; Diao, K.; Tan, X.; Lei, F.; Zhan, Y.; Li, Q.; Huang, B.; Huang, Z. Adsorption of the anionic dye Congo red from aqueous solution onto natural zeolites modified with N, N-dimethyl dehydroabietylamine oxide. *Chemical Engineering Journal* **2014**, 248, 135-144.
- 53 Ismadji, S.; Soetaredjo, F. E.; Ayucitra, A. The kinetic studies in the adsorption of hazardous substances using clay minerals. *Clay Materials for Environmental Remediation* **2015**, 113-120.
- 54 Shanableh, A.; Enshasi, G.; Elsergany, M. Phosphorous adsorption using Al³⁺/Fe³⁺-modified bentonite adsorbents effect of Al³⁺ and Fe³⁺ combinations. *Desalination and Water Treatment* **2016**, 57, 15628-15634.
- 55 Cottet, L.; Almeida, C.; Naidek, N.; Viante, M.; Lopes, M.; Debacher, N. Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media. *Applied Clay Science* **2014**, 95, 25-31.
- 56 Liu, B.; Wang, D.; Yu, G.; Meng, X. Adsorption of heavy metal ions, dyes and proteins by chitosan composites and derivatives, A review. *Journal of Ocean University of China* **2013**, 12, 500-508.
- 57 De Wilt, A.; Butkovskyi, A.; Tuantet, K.; Leal, L. H.; Fernandes, T. V.; Langenhoff, A.; Zeeman, G. Micropollutant removal in an algal treatment system fed with source separated wastewater streams. *Journal of Hazardous Materials* **2016**, 304, 84-92.
- 58 Zhao, M.; Zhang, C.; Zeng, G.; Huang, D.; Xu, P.; Cheng, M. Growth, metabolism of *Phanerochaete chrysosporium* and route of lignin

- degradation in response to cadmium stress in solid-state fermentation. *Chemosphere* **2015**, 138, 560-567.
- 59 Pettinato, M.; Chakraborty, S.; Arafat, H. A.; Calabro, V. Eggshell: a green adsorbent for heavy metal removal in an MBR system. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2015**, 121, 57-62.
- 60 Coelho, G. F.; Gonçalves Jr, A. C.; Tarley, C. R. T.; Casarin, J.; Nacke, H.; Francziskowski, M. A. Removal of metal ions Cd (II), Pb (II), and Cr (III) from water by the cashew nut shell *Anacardium occidentale* L. *Ecological Engineering* **2014**, 73, 514-525.
- 61 Arshadi, M.; Amiri, M.; Mousavi, S. Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni (II), Cd (II), Cu (II) and Co (II) adsorption on barley straw ash. *Water Resources and Industry* **2014**, 6, 1-17.
- 62 Güzel, F.; Saygılı, H.; Saygılı, G. A.; Koyuncu, F. New low-cost nanoporous carbonaceous adsorbent developed from carob (*Ceratonia siliqua*) processing industry waste for the adsorption of anionic textile dye: characterization, equilibrium and kinetic modeling. *Journal of Molecular Liquids* **2015**, 206, 244-255.
- 63 Aguayo Villarreal, I.; Hernández Montoya, V.; Rangel Vázquez, N.; Montes Morán, M. Determination of QSAR properties of textile dyes and their adsorption on novel carbonaceous adsorbents. *Journal of Molecular Liquids* **2014**, 196, 326-333.
- 64 Verma, A. K.; Dash, R. R.; Bhunia, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management* **2012**, 93, 154-168.

- 65 Lin, S. H.; Peng, C. F. Treatment of textile wastewater by electrochemical method. *Water Research* **1994**, 28, 277-282.
- 66 Zaghouane Boudiaf, H.; Boutahala, M.; Sahnoun, S.; Tiar, C.; Gomri, F. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing the 2, 4, 5-trichlorophenol. *Applied Clay Science* **2014**, 90, 81-87.
- 67 Liao, P.; Ismael, Z. M.; Zhang, W.; Yuan, S.; Tong, M.; Wang, K.; Bao, J. Adsorption of dyes from aqueous solutions by microwave modified bamboo charcoal. *Chemical Engineering Journal* **2012**, 195, 339-346.
- 68 Golob, V.; Ojstršek, A. Removal of vat and disperse dyes from residual pad liquors. *Dyes and Pigments* **2005**, 64, 57-61.
- 69 Anjaneyulu, Y.; Chary, N. S.; Raj, D. S. S. Decolourization of industrial effluents, available methods and emerging technologies, a review. *Environmental Science and Biotechnology* **2005**, 4, 245-273.
- 70 Amin, N. K. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 165, 52-62.
- 71 Li, Z.; Ge, Y.; Wan, L. Fabrication of a green porous lignin-based sphere for the removal of lead ions from aqueous media. *Journal of Hazardous Materials* **2015**, 285, 77-83.
- 72 Etim, U.; Umoren, S.; Eduok, U. Coconut coir dust as a low cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution. *Journal of Saudi Chemical Society* **2016**, 20, S67-S76.
- 73 Ribas, M. C.; Adebayo, M. A.; Prola, L. D.; Lima, E. C.; Cataluña, R.; Feris, L. A.; Puchana-Rosero, M.; Machado, F. M.; Pavan, F. A.; Calvete, T.

- Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* **2014**, 248, 315-326.
- 74 Altmann, J.; Rehfeld, D.; Träder, K.; Sperlich, A.; Jekel, M. Combination of granular activated carbon adsorption and deep-bed filtration as a single advanced wastewater treatment step for organic micropollutant and phosphorus removal. *Water Research* **2016**, 92, 131-139.
- 75 Altmann, J.; Ruhl, A. S.; Zietzschmann, F.; Jekel, M. Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Research* **2014**, 55, 185-193.
- 76 Yahya, M. A.; Al-Qodah, Z.; Ngah, C. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, 46, 218-235.
- 77 Şahin, Ö.; Saka, C. Preparation and characterization of activated carbon from acorn shell by physical activation with H₂O–CO₂ in two-step pretreatment. *Bioresource Technology* **2013**, 136, 163-168.
- 78 Muniandy, L.; Adam, F.; Mohamed, A. R.; Ng, E.-P. The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, 197, 316-323.
- 79 Gupta, V.; Carrott, P.; Singh, R.; Chaudhary, M.; Kushwaha, S. Cellulose: a review as natural, modified and activated carbon adsorbent. *Bioresource Technology* **2016**, 216, 1066-1076.

- 80 Pezoti, O.; Cazetta, A. L.; Bedin, K. C.; Souza, L. S.; Martins, A. C.; Silva, T. L.; Júnior, O. O. S.; Visentainer, J. V.; Almeida, V. C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal* **2016**, 288, 778-788.
- 81 Carrott, P.; Carrott, M. R. Lignin—from natural adsorbent to activated carbon: a review. *Bioresource Technology* **2007**, 98, 2301-2312.
- 82 Peláez Cid, A. A.; Herrera González, A. M.; Salazar Villanueva, M.; Bautista Hernández, A. Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization. *Journal of Environmental Management* **2016**, 181, 269-278.
- 83 Ahmedna, M.; Marshall, W.; Rao, R. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Bioresource Technology* **2000**, 71, 113-123.
- 84 Sudaryanto, Y.; Hartono, S.; Irawaty, W.; Hindarso, H.; Ismadji, S. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. *Bioresource Technology* **2006**, 97, 734-739.
- 85 Lua, A. C.; Yang, T. Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, 274, 594-601.

- 86 NOM-CCA-014-ECOL/1993, la cual establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria textil.
- 87 NOM-CCA-017-ECOL/1993, la cual establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria de acabados metálicos.