

Eliminación de colorantes dispersos de las aguas residuales de tintura mediante un adsorbente natural basado en la cáscara de naranja

Nadia Torres^{1*}; Marta Riba-Moliner²; José María Canal²; Josep García-Raurich¹

ESEIAAT-UPC

(1)Centre de Recerca en Seguretat i Control Alimentari de la UPC (CRESCA).

(2)Research Group Surfaces, Products and Textiles Processes (SPPT).

ESEIAAT, Colom 1, 08222 Terrassa. España.

*FINALISTA DEL 31º PREMIO AL MEJOR ESTUDIO TEXTIL O QUÍMICO TEXTIL DE APLICACIÓN A LA INDUSTRIA 2020

Email contacto: nadiat24@gmail.com

RESUMEN

Se ha estudiado la eliminación de colorantes dispersos de las aguas residuales provenientes de los baños de tintura mediante un adsorbente natural obtenido a partir de la cáscara de naranja. Mediante la modificación de diferentes parámetros, se ha optimizado el tratamiento químico que se le realiza a la cáscara de naranja. También, se ha cuantificado la extracción de materia orgánica de la cáscara de naranja y se ha estudiado la evolución de la eliminación de azúcares reductores de los diferentes tratamientos químicos aplicados. Para ello, se ha modificado la granulometría inicial de la cáscara de naranja, se ha estudiado la influencia de la adición de H_2O_2 y la cantidad de $Ca(OH)_2$ añadidos en el proceso de saponificación y entrecruzamiento.

Adicionalmente, se ha comprobado la eficacia del adsorbente como intercambiador iónico con disoluciones sintéticas de Cu(II), así como la eficacia de su adsorción superficial con el colorante disperso C.I. Disperse Blue 56, realizando distintos tratamientos químicos al adsorbente. Por otro lado, también se ha estudiado la adsorción del colorante disperso a valores de pH de 4, 6 y 10, tanto con el adsorbente inicial (cáscara de naranja sin tratamiento químico) como con el adsorbente final (cáscara de naranja sometida a tratamiento químico).

Finalmente, tras la observación de un fenómeno espontáneo de coagulación-floculación entre el colorante disperso y el adsorbente inicial a $pH < 4$, se ha realizado también un estudio complementario para analizar la interacción entre ambos compuestos.

ABSTRACT

The elimination of dispersed dyes from wastewater from dye baths by means of a natural adsorbent obtained from the orange peel has been studied. The chemical treatment that is performed on the orange peel has been optimized by modifying different parameters. Moreover, the extraction of organic matter from the orange peel has been quantified and the evolution of the elimination of reducing sugars from the different chemical treatments applied has also been studied. To do this, the initial granulometry of the orange peel has been modified, the influence of the presence and volume of H_2O_2 and the amount of $Ca(OH)_2$ added in the saponification and cross-linking process have been studied.

Additionally, the efficacy of the adsorbent as an ion exchanger with synthetic solutions of Cu (II), as well as the effectiveness of its surface adsorption with the dispersed dye C.I. Disperse Blue 56, performing different chemical treatments to the adsorbent have been proven. Moreover, the adsorption of the dispersed dye at pH values of 4, 6 and 10 has been studied, both with the initial adsorbent (orange peel without chemical treatment) and with the final adsorbent (orange peel subjected to chemical treatment).

Finally, after observing a spontaneous coagulation-floculation phenomenon between the dispersed dye and the initial adsorbent at $pH < 4$, a complementary study has also been carried out to analyse the interaction between both compounds.

1. Introducción y objetivos

Uno de los principales problemas que presenta la industria textil es la coloración de las aguas residuales provenientes de las empresas de tintura. Por este motivo este estudio se basa en la investigación de la eliminación de la coloración de las aguas residuales mediante el uso de un adsorbente natural obtenido a partir de una materia que se considera un residuo como es la cáscara de naranja.

El principal objetivo es la eliminación de los colorantes dispersos de las aguas residuales provenientes de los baños de tintura a través de un adsorbente natural obtenido a partir de cáscara de naranja. Se determina el tratamiento químico que va a recibir la cáscara de naranja estudiando diferentes condiciones para un mismo tratamiento químico del que resultarán diferentes adsorbentes. Se requiere que el producto final ofrezca el máximo rendimiento posible y que el producto resultante tenga una consistencia adecuada para ser utilizado como adsorbente.

Adicionalmente, se determina la eficacia de los diferentes adsorbentes obtenidos en diferentes condiciones para su aplicación en procesos discontinuos de biosorción físicos (adsorción superficial) y químicos (intercambio iónico).

2. Tratamiento de la cáscara de naranja

La obtención del adsorbente final consiste en un tratamiento físico seguido de un tratamiento químico.

El tratamiento físico de la cáscara de naranja se divide en 5 etapas y abarca desde la obtención de la cáscara hasta su separación en partículas pequeñas de diferentes tamaños o granulometrías. Su objetivo es la preparación de la cáscara de naranja sin que sufra modificaciones internas para posteriormente realizarle el tratamiento químico.

Primero se realiza la limpieza de la cáscara de naranja extrayendo el endocarpio y dejando el flavedo y el albedo limpio. Después se lavan las cáscaras con la ayuda de agua y tensioactivo durante 30 min para eliminar las ceras y resinas. Posteriormente se escurren, se trocean manualmente, se colocan encima de papel de filtro y se dejan secar durante dos o tres días en una corriente de aire con la ayuda de ventiladores hasta que estén completamente secas y duras. Una vez las cáscaras están secas se trituran mecánicamente hasta obtener un tamaño de partícula adecuado y finalmente se tamiza mecánicamente para separar los diferentes tamaños de

partícula según su granulometría obteniendo cáscara de cuatro granulometrías distintas (>1000, 500-1000, 200-500 y <200 μm).

Una vez finalizado el tratamiento físico se realiza el tratamiento químico para obtener un adsorbente final que presente las características óptimas para adsorber la mayor cantidad de contaminantes de las aguas residuales. El tratamiento químico se divide en 4 partes, cada una de ellas se realiza con ultrasonidos y tiene una duración de 45 min.

Primero se realizan dos tratamientos en medio ácido en presencia de HCl cuya finalidad es eliminar la hemicelulosa, las pectinas solubles en este medio, componentes orgánicos, azúcares reductores y parte de los flavonoides como el β -caroteno de la cáscara. La eliminación de las pectinas es importante ya que estas forman coloides y absorben una gran cantidad de agua que, si no son eliminados, el producto final no tendrá la consistencia adecuada para ser utilizado como adsorbente. Seguidamente, se realiza un tratamiento neutro, el cual contiene solamente agua destilada para eliminar el exceso de HCl y todos los residuos que se han ido desprendiendo de la cáscara durante los tratamientos ácidos. A continuación, se realiza un tratamiento en medio alcalino, donde la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ provoca que el proceso de saponificación y entrecruzamiento se produzca simultáneamente en una sola etapa (Arjona, Canal, and García Raurich 2018). Además, también se produce el proceso de desmetoxilación de las pectinas no solubilizadas anteriormente en medio ácido y que seguían en la cáscara de la naranja. Posteriormente, se realizan lavados con agua destilada mediante agitación mecánica suave con una duración de 45 min cada uno de ellos hasta eliminar el exceso de $\text{Ca}(\text{II})$. Finalmente, se seca el adsorbente en una estufa a 110°C para garantizar la eliminación de microorganismos y se tritura y tamiza hasta obtener dos adsorbentes finales de granulometría comprendida entre 200-500 y 500-1000 μm .

3. Comparación de las características entre el adsorbente inicial y el tratado químicamente

3.1 Incremento de $\text{Ca}(\text{II})$ en el adsorbente final

La determinación del Ca y el Mg se realizó mediante volumetrías utilizando EDTA 0,005M (ácido etilendiaminotetraacético) como agente valorante y NET (Negro

de Eriocromo T) como indicador. Se determinó el Ca(II) presente en muestras de adsorbente inicial y en 60 adsorbentes finales obtenidos a partir de distintos tratamientos químicos.

La cantidad de Ca(II) presente en el adsorbente inicial se situó entre 87 y 106 mg Ca(II) por cada g de cáscara de naranja para la granulometría 200-500 µm y entre 85 y 144 mg Ca(II) por cada g para la granulometría 500-1000 µm. Aunque todas las cáscaras se obtuvieron del mismo establecimiento, no se descarta la posibilidad de que las naranjas provinieran de diferentes localizaciones y con diferente grado de madurez, por lo que incrementaría la variabilidad en el contenido de Ca(II) y Mg(II) entre ellas. Se observó que el color entre ambas sí que variaba, siendo más anaranjado cuanto más reciente era la cáscara.

En la Tabla 1 se muestra un resumen de los tratamientos químicos que se realizaron a los adsorbentes que se verificó que no contenían calcio en exceso. En ella se detalla la granulometría, la cantidad de H₂O₂ añadido en el primer tratamiento ácido, la cantidad de Ca(OH)₂ añadido en el tratamiento alcalino, como se han realizado los lavados y el contenido de Ca(II) en mg / g de adsorbente que contiene cada gramo de adsorbente final. La ratio, es decir el incremento de Ca(II) en el adsorbente final, se calcula respecto al valor más alto obtenido en la determinación de Ca en el adsorbente inicial ya que se consideran las condiciones menos favorables.

Se compararon resultados obtenidos realizando los lavados con EDTA 0,005M y con agua destilada (Tabla 2) para determinar si con EDTA se obtenían los mismos resultados realizando un menor número de lavados.

Tabla 2. Comparación del Ca(II) resultante en mg/g de adsorbente final en función de la cantidad de Ca(OH)₂ utilizadô (1; 2,5; 5 y 10 g)

Ca(OH) ₂ [g]	mg Ca(II)/g adsorbente final, según realización de los lavados		
	1 lavado	Lavados hasta la eliminación total de Ca(II)	
	Con EDTA 0,005M	Con EDTA 0,005M	Con agua destilada
1	454,76	312,87	748,54
	635,48	327,10	
2,5	733,81	299,56	751,15
	704,56	274,34	
5	319,41	377,11	595,88
	407,65	295,20	
10	630,99	432,12	411,27
	591,03	207,48	

Muestras	Tamaño inicial [µm]	H ₂ O ₂ [mL]	CaOH ² [g]	Lavados	Ca (II) [mg/g adsorbente]	Ratio Ca
1	200-500	5	2,5	Lavados de 45 min en agitador magnético con agua destilada hasta eliminar el exceso de Ca(II)	599,87	5,63
2			5		739,27	6,94
3		15	2,5		568,52	5,33
4			5		424,56	3,98
5	500-1000	5	2,5		748,54	5,18
6			5		751,15	5,19
7		15	2,5		595,88	4,12
8			5		411,27	2,84
9	200-500	5	2,5		373,09	3,50
10		15	5		349,77	3,28
11	500-1000	5	2,5		403,74	2,79
12		15	5		409,07	2,83
13	200-500	5	1		90,14	0,85
14			10		324,06	3,04
15		15	1		228,35	2,14
16			10		403,66	3,79
17	500-1000	5	1		313,40	2,17
18			10		399,74	2,76
19		15	1		235,14	1,63
20			10		353,93	2,45

Tabla 1. Tratamientos químicos realizados a los adsorbentes y el contenido de Ca(II) de cada uno de ellos

Se observó que la cantidad de Ca(II) final cuando se realizaba un solo lavado con EDTA 0,005M era inferior a la obtenida con lavados de agua. Cuando se realizaron más de un lavado con EDTA 0,005M la cantidad de Ca(II) disminuía significativamente hasta valores inferiores a la mitad respecto a los que se habían obtenido con los lavados con agua. Se concluyó que, aunque con los lavados con EDTA 0,005M se reduzcan a la mitad el número de lavados no eran factibles ya que se extraía parte del Ca(II) retenido. Eso es debido a que el complejo EDTA-Ca es más fuerte que la interacción entre el agua y el Ca(II) y a la hora de eliminar el Ca(II) libre también se estaba extrayendo el retenido en el adsorbente final.

También se compararon los resultados de Ca(II) a adsorbentes que se les había adicionado H₂O₂ o no en el primer tratamiento ácido. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Ca(OH) ₂ [g]	Sin H ₂ O ₂		Con H ₂ O ₂			
			5 mL		15 mL	
			[µm]			
	200-500	500-1000	200-500	500-1000	200-500	500-1000
[mg / g adsorbente final]						
1	278,31	170,6	90,14	313,4	228,35	235,14
2,5	216,97	358,30	599,87	748,54	568,52	395,88
5	256,79	338,86	739,27	751,15	424,56	411,27
10	286,81	265,46	324,06	399,74	403,66	353,93

Se observó que las muestras que presentaban mayor cantidad de Ca(II) al final del tratamiento químico fueron a las que se habían añadido 5 mL de H₂O₂ para una granulometría de 500-1000 µm. En cambio, las muestras tratadas sin H₂O₂ fueron las que presentaron una cantidad de Ca inferior en ambas granulometrías, este fenómeno puede ser debido a que los lavados que se les realizaron fueron con EDTA y se eliminó parte del Ca(II) retenido.

3.2 Extracción de materia orgánica

La extracción de la materia orgánica supone un mayor espacio libre dentro de la matriz polimérica de la cáscara de naranja por lo que moléculas de mayor tamaño como es el caso de los colorantes pueden introducirse y quedar retenidas. Para ello, se comparó la materia orgánica extraída de cada una de las etapas de 6 tratamientos químicos distintos mediante permanganimetría para determinar si el H₂O₂ influye sobre la extracción materia orgánica (Tabla 4).

Tabla 4. Evolución de la extracción de la materia orgánica (mg O₂/L) en cada muestra

Muestra	1	2	3	4	5	6
Granulometría [µm]	500-1000					
H ₂ O ₂ [mL]	5		15		-	
Ca(OH) ₂ [g]	2,5	5	2,5	5	2,5	5
Primer tratamiento ácido	114,67	143,36	138,67	135,47	102,40	105,33
Segundo tratamiento ácido	108,27	108,27	110,40	85,87	70,93	66,67
Tratamiento alcalino	73,07	72,00	78,40	62,93	38,40	30,00
Lavado final	28,27	61,87	26,13	53,33	5,87	3,33

Tabla 3. Comparación del Ca(II) resultante obtenido en muestras tratadas sin y con H₂O₂ para ambas granulometrías y cuatro cantidades distintas de Ca(OH)₂

Se observó que en todos los casos la cantidad de materia orgánica extraída disminuía a medida que se iban realizando los tratamientos químicos y los lavados independientemente de si se adicionaba H₂O₂.

La adición de H₂O₂ en el primer tratamiento ácido provoca un incremento en la cantidad de materia orgánica extraída, no solamente en el primer tratamiento ácido sino a lo largo de todo el tratamiento químico.

En el caso del tratamiento alcalino los valores obtenidos fueron más o menos constantes en las muestras donde se adicionó H₂O₂ (muestras 1, 2, 3 y 4), obteniendo valores inferiores cuando la cantidad de Ca(OH)₂ adicionado fue de 5 g (muestras 2 y 4), es decir la mayor cantidad estudiada. Las muestras sin presencia de H₂O₂ seguían presentando valores inferiores (muestras 5 y 6).

Donde sí que se apreció un cambio significativo en los valores obtenidos fue en los lavados finales donde se observa que cuando no se ha adicionado agua oxigenada (muestras 5 y 6) se elimina mucha menos materia

orgánica mientras que en los otros casos se despen- de todavía mucha materia orgánica. En este caso las muestras donde se adicionaron la mayor cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (muestras 2 y 4) fueron en las que más materia orgánica se seguía extrayendo. Las muestras donde se adicionaron 2,5 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (muestras 1 y 3) presen- taron valores por debajo de la mitad que las muestras 2 y 4. Donde menos materia orgánica se extrajo en el lavado final fueron en las muestras donde no se había adicionado H_2O_2 (muestras 5 y 6) cuyos valores eran muy pequeños.

3.3 Eliminación de azúcares reductores

La determinación de la presencia o ausencia de azú- cares reductores a lo largo de todo el tratamiento quími- co del adsorbente se realiza mediante el ensayo de Fehling. Se realizó el ensayo de Fehling en cada una las etapas del tratamiento químico, el primer y segundo tratamiento ácido, el tratamiento neutro, el tratamiento alcalino además del lavado final y del adsorbente final para observar la evolución del color de las muestras y determinar en qué etapa se eliminaban por completo los azúcares. Se comparó el tratamiento químico realizado en presencia o no de H_2O_2 en el primer tratamiento ácido, para ambas granulometrías de adsorbente inicial.

La nomenclatura utilizada para los diferentes tratamien- tos se resume en la Tabla 5.

Tabla 5. Nomenclatura y tratamiento recibido de las muestras de adsorbentes tratados con H_2O_2 a las que se le han realizado el ensayo de Fehling

Muestra	Granulometría [µm]	H_2O_2 [mL]	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g]
F1	200-500	5	2,5
F2			5,0
F3	500-1000	15	2,5
F4			5,0
F5	200-500		2,5
F6			5,0
F7	500-1000		2,5
F8			5,0

Antes de someter a ebullición las muestras presenta- ban coloración azul a excepción de los tubos que con- tenían el tratamiento alcalino de 2,5 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (F1 y F3) que presentaban un color verde y cuando se añá- dian 5 g (F2 y F4) presentaban un color azul. Después de someter a ebullición todas las muestras, los tubos de ensayo que contenían ambos tratamientos ácidos y el neutro presentaban coloración roja-anaranjada.

Todos los tratamientos básicos presentaban el mismo color que antes de someterlos a ebullición y finalmente tanto el lavado final como el adsorbente final presen- taban colores azules, prueba de que ya no contenían azúcares.

Antes de someterlas a ebullición las muestras que no contenían H_2O_2 (F5-F8) presentaban un cambio de color de verde a azul conforme iba avanzando el tratamiento. A diferencia de los ensayos realizados en presencia de H_2O_2 las muestras sometidas a ebullición presentaban una gama de colores más amplia. Tanto los tratamien- tos ácidos como el neutro mostraban la presencia de azúcares en todos los casos. Todos los tratamientos básicos presentaban una coloración verde siendo más intensa en las muestras a las que se les había añadido 2,5 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tal y como sucedió con las muestras F1 y F3. Aun y así, todas las muestras de los lavados fi- nales y de los adsorbentes presentaron coloración azul. Una vez sometidas a ebullición tanto los tratamientos ácidos como el neutro presentaron colores rojizos y anaranjados, aunque iban perdiendo intensidad a me- dida que iba avanzando el tratamiento químico. El trata- miento básico cambió de color a verde y el lavado final permaneció azul. Finalmente, a diferencia de todos los casos anteriores donde la muestra permaneció de color azul, el adsorbente final presentó una coloración verde.

A continuación, en la Figura 1 se muestra el aspecto de la muestra F2 antes y después de someterlas a ebulli- ción.

a)



b)



Figura 1. Aspecto de las muestras del primer tratamiento ácido, segundo tratamiento ácido, tratamiento neutro, tratamiento alcalino, lavado final y 0,1 g de adsorbente final de izq. a dcha. a) antes y b) después de realizar el ensayo de Fehling a la muestra F2

La coloración azul de los tres últimos tubos de ensayo, tratamiento neutro, lavado final y adsorbente final, demuestran que los adsorbentes finales no poseen azú- cares reductores cuando se realizan dos tratamientos ácidos.

3.4 Eficacia mediante intercambio catiónico

La eficacia del adsorbente como intercambiador catiónico se determinó analizando la eliminación de Cu(II) de disoluciones sintéticas.

Primero se realizó un ensayo cualitativo mediante yodometría de detección de cobre adicionando 0,5; 1 o 2 g de 16 adsorbentes finales obtenidos a partir de diferentes tratamientos químicos a 100 mL de disoluciones sintéticas de 500 ppm de Cu(II). Los tratamientos de los adsorbentes diferían en la granulometría inicial (200-500 μm o 500-1000 μm), la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adicionado (2,5 o 5 g), la temperatura de secado (50 o 110°C) y el tiempo de hidratación del adsorbente final (1 o 3 días) antes de adicionarlo a la disolución de cobre.

Se observó que en todos los casos los mejores resultados se obtenían cuando se adicionaba la mayor cantidad de adsorbente, 2 g, en 100 mL de disolución sintética de 500 ppm de Cu(II) y que con un día de hidratación era suficiente. A simple vista la granulometría del adsorbente y la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adicionada no influyó significativamente en la cantidad de cobre intercambiado. El secado del adsorbente se estableció en 110°C ya que a temperaturas inferiores no se consiguieron eliminar todos los microorganismos y el adsorbente no sería duradero a lo largo del tiempo.

Posteriormente, se realizaron ensayos para determinar cuantitativamente mediante espectrofotometría de absorción atómica la eliminación de cobre de disoluciones sintéticas de cobre de 30 ppm utilizando 0,5 g de adsorbente final por cada 25 mL de disolución sintética, tal y como se había establecido con los ensayos cualitativos.

Los resultados de los ensayos cuantitativos de la eliminación de Cu(II) presentaron una media de adsorción del $97,04\% \pm 3,83$ independientemente de la granulometría utilizada (tanto inicial como final), la presencia y la cantidad de H_2O_2 adicionado y de la cantidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ introducido en el tratamiento básico. Además, aunque en la determinación de Ca(II) la manera de realizar los lavados sí que influía en la cantidad de Ca(II) retenido en este caso no se observaron diferencias significativas en cuanto a la eliminación de cobre.

Tabla 6. Resumen de los tratamientos realizados a los adsorbentes estudiados

4. Comparación de la capacidad de eliminación de colorante disperso entre el adsorbente inicial y el tratado químicamente

El colorante disperso utilizado fue el C.I. Disperse Blue 56 (número CAS: 12217-79-7, fórmula molecular: $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_4$, peso molecular: 365,18 g/mol). Los ensayos realizados para estudiar su eliminación se realizaron tanto con adsorbente inicial (cáscara de naranja tratada físicamente) como adsorbente final (cáscara de naranja tratada tanto física como químicamente). Para ambos adsorbentes se realizaron ensayos de adsorción a tres pH distintos. A pH 6, ya que es el pH que tiene la dispersión de colorante inicialmente, a pH 4 modificado con una disolución reguladora de ácido acético/acetato de sodio y a pH 10 modificado con una disolución reguladora de amoníaco/cloruro de amonio o con NaOH. Las ocho concentraciones de colorante estudiadas fueron de 0,005; 0,01; 0,012; 0,015; 0,018; 0,02; 0,025 y 0,03 g/L con una concentración de dispersante LIOGEN DFTN de 1 g/L.

En el momento de realizar el análisis espectrofotométrico con un espectrofotómetro SHIMADZU UV-1800 a una longitud de onda de 551 nm en el espectro visible, se observó que los resultados no seguían la Ley de Beer-Lambert por lo que se decidió mirar la turbidez de las muestras con un turbidímetro que reveló que las muestras presentaban turbidez. Esta turbidez se atribuyó al hecho de que quedan partículas finas adheridas a ambos adsorbentes en el proceso de tamizado antes de realizar el proceso de adsorción.

4.1 Ensayos con adsorbente final e inicial

Inicialmente se realizaron ensayos con adsorbente final y en vista de los resultados obtenidos se realizaron los mismos ensayos con adsorbente inicial. Los tratamientos de los adsorbentes se muestran en la Tabla 6.

	Bio1	Bio2	Bio3	Bio4	Bio5
Adsorbente	Final		Inicial		
Granulometría inicial [μm]	500-1000				
Tipo	No tratado con THF	Tratado con THF	No tratado con THF	Tratado con THF	
H_2O_2 [mL]	5		-		
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g]	1	2,5	-		
Granulometría final [μm]	200-500 y 500-1000				

Se observó que los mejores resultados se obtenían cuando se utilizaba adsorbente inicial a pH 6 (Tabla 7).

Tabla 7. Porcentaje medio de eliminación de colorante disperso a diferentes unidades de pH para concentraciones de colorante entre 0,005 y 0,03 g/L

		Granulometría final [µm]	Bio1	Bio2	Bio3	Bio4	Bio5
pH	4	200 - 500	31,63	16,43	26,45	32,40	-
		500 - 1000	28,72	28,89	36,20	39,14	20,35
	6	200 - 500	55,80	60,24	27,05	64,94	-
		500 - 1000	58,42	40,53	32,08	49,87	39,17
10*	200 - 500	38,84	38,72	27,05	55,77	-	
	500 - 1000	33,14	35,32	38,12	42,21	40,28	

*A pH 10 con solución reguladora

Aun así, en algunas muestras a pH4 se produjo un fenómeno de coagulación -floculación del colorante disperso obteniendo un líquido sobrenadante completamente incoloro y el colorante precipitado en el fondo del recipiente.

4.2 Estudio y optimización para la precipitación del colorante

En vista del resultado obtenido en algunas de las muestras a pH 4 realizadas con adsorbente inicial donde se producía la floculación y coagulación del colorante, se decidió disminuir todavía más el pH a valores de alrededor de 2 con una disolución de ácido sulfúrico al 25% y determinar las condiciones óptimas de diferentes parámetros para que se produzca la floculación y coagulación del colorante. Todos los ensayos se realizaron con agitación mecánica suave y cada una de las muestras estudiadas tenía un volumen de 10 mL.

Para optimizar el proceso primero se realizó un ensayo para determinar si era mejor utilizar el adsorbente inicial o final (con 1 g o 2,5 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el tratamiento alcalino) para que produjera la floculación-coagulación del colorante (Figura 2).

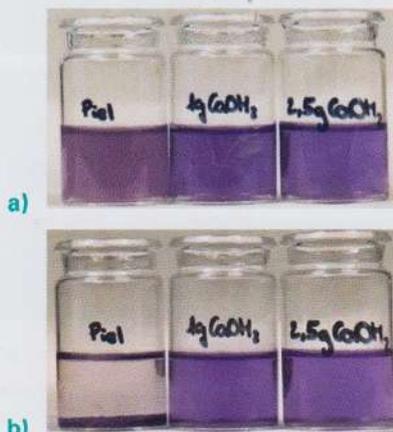


Figura 2. Aspecto a) inicial y b) al cabo de 4 h de las muestras comparando la velocidad de precipitación utilizando adsorbente inicial o final adicionando 1 o 2,5 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de izq. a dcha.

Como era de esperar después de observar todos los resultados obtenidos en la adsorción de colorante, se concluyó que la mejor opción era utilizar el adsorbente inicial ya que con el adsorbente final no se producía la precipitación del colorante.

Una vez determinado el adsorbente óptimo se decidió realizar ensayos sustituyendo el adsorbente por el líquido resultante de la hidratación de este en agua destilada durante 24 h y también en el líquido resultante del primer tratamiento ácido del tratamiento químico (Figura 3). Se realizaron estos ensayos para comprobar si la precipitación del colorante se producía con alguna sustancia que se desprendía de la cáscara de naranja. De esta manera, se utilizaría el líquido para la precipitación y el adsorbente para la adsorción de otros contaminantes presentes en las aguas residuales, como es el Cu (II).

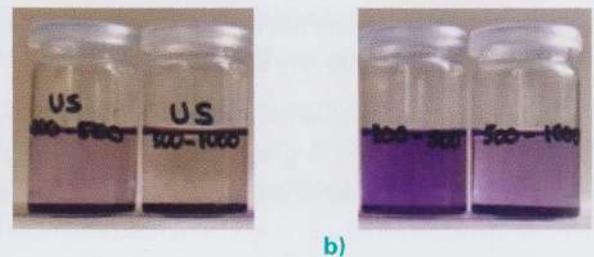


Figura 3. Aspecto final de las muestras comparando a) el uso del líquido resultante del primer tratamiento ácido y b) el de hidratación de granulometrías 200-500 y 500-1000 µm de adsorbente inicial de izq. a dcha. al cabo de 40 h

Con ambos líquidos se observó la precipitación del colorante, siendo mayor la velocidad de sedimentación con el obtenido del tratamiento ácido, aunque no tan rápida como cuando se utilizó directamente el adsorbente inicial en el ensayo anterior.

Una vez determinada que la mejor opción era utilizar adsorbente inicial, se cuantificó la cantidad óptima de cáscara de naranja que se debía añadir con la disolución de colorante y si ésta debía de ser hidratada previamente. Se estudiaron las cantidades de 0,1; 0,3; 0,5 y 1 g de adsorbente inicial por cada 25 mL de dispersión de colorante (Figura 4).

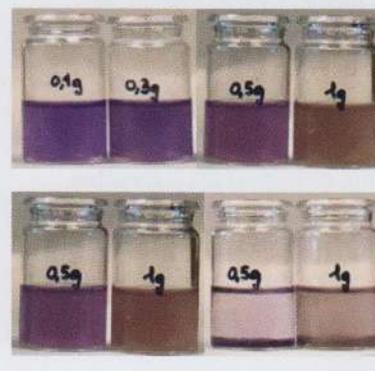


Figura 4. Aspecto a) inicial y b) al cabo de 2 h de las muestras comparando la cantidad de adsorbente inicial utilizado. 0,1; 0,3; 0,5 y 1 g de izq. a dcha.

Se observó que con cantidades de 0,1 y 0,3 g el colorante todavía no había precipitado cuando la muestra que contenía 0,5 g ya lo había hecho completamente. Con 1 g la velocidad de precipitación fue la misma que para 0,5 g por lo que se concluyó que la cantidad óptima que se debía adicionar debía ser de 0,5 g de cáscara de naranja por cada 25 mL de disolución de colorante y que el adsorbente inicial se debía hidratar previamente durante 24 h antes de agitarlo con el colorante.

Para determinar la influencia del ácido sulfúrico en la precipitación del colorante, se realizaron distintos añadiendo el ácido sulfúrico en diferentes momentos del proceso. Se observó que, si el ácido sulfúrico se añadía antes de la agitación de la cáscara de naranja con el colorante, no se producía la precipitación de este. Si primero se eliminaba el adsorbente de la muestra, posteriormente se añadía el ácido sulfúrico y seguidamente se agitaba la muestra durante 10 s, el colorante precipitaba más deprisa que si no se agitaba.

Posteriormente se realizaron ensayos para determinar conjuntamente el pH y la granulometría óptimas. Para ello se estudiaron valores de pH entre 1,4 y 2,2 para ambas granulometrías. El mejor resultado obtenido se muestra a continuación en la Figura 5.

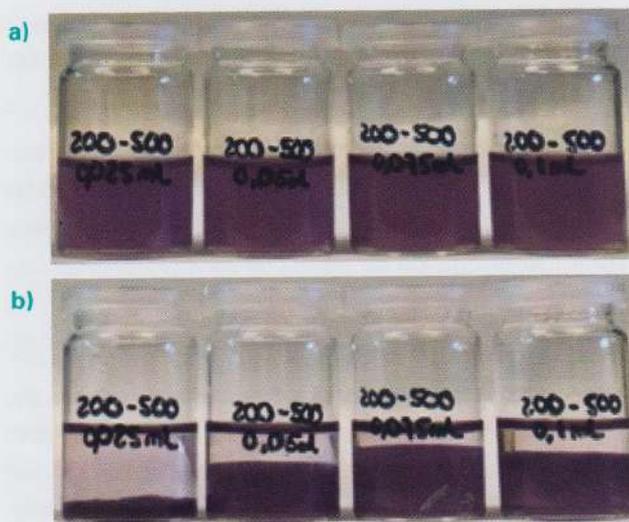


Figura 5. Aspecto a) inicial y b) al cabo de 2 h de las muestras utilizando adsorbente inicial de granulometría 200-500 µm a distintos valores de pH: 2,18; 2; 1,95 y 1,92 de izq. a dcha.

Se determinó que la granulometría óptima del adsorbente inicial es la comprendida entre 200-500 µm y que el pH óptimo se encuentra alrededor de 2,2 ya que fue a este pH cuando la muestra que presentó una mayor velocidad de precipitación situándose en 2 h.

Con las condiciones establecidas anteriormente, se realizaron 5 ensayos a distintas temperaturas para de-

terminar si este parámetro influía en la velocidad de precipitación (Figura 6). Las temperaturas estudiadas fueron de 25°C (temperatura ambiente) y a 50, 75 y 90°C, los cuales se alcanzaron con la ayuda de una placa calefactora.

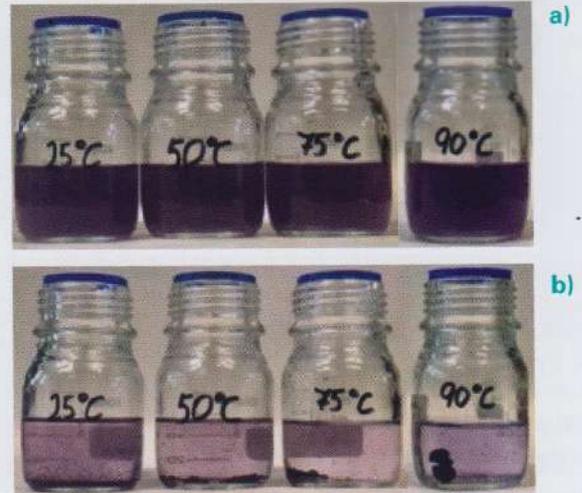


Figura 6. Aspecto a) inicial y b) al cabo de 2 h de las muestras a temperaturas de 25, 50, 75 y 90 °C de izq. a dcha.

Los resultados demostraron que la temperatura sí que influía en la velocidad de precipitación del colorante y se determinó que la temperatura óptima era de 75°C ya que a temperaturas inferiores la velocidad de precipitación era también inferior y a temperaturas superiores era prácticamente la misma.

También se estudió la influencia de la concentración del colorante en su velocidad de precipitación (Figura 7). Para ello se realizaron ensayos con tres concentraciones de colorante distintas. Las concentraciones utilizadas fueron de 0,01; 0,02 y 0,03 g/L.

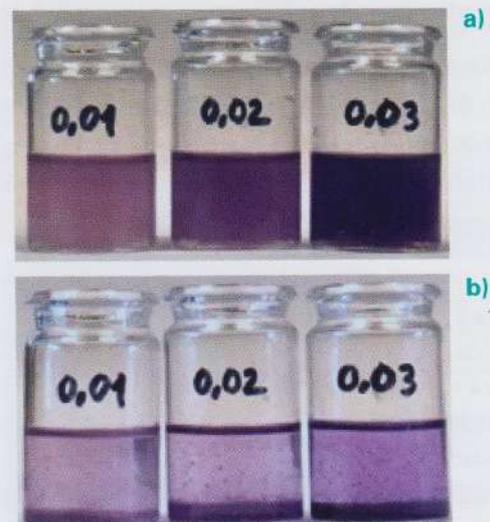


Figura 7. Aspecto inicial y al cabo de 2 h de las muestras comparando concentraciones de colorante de 0,01; 0,02 y 0,03 g/L de izq. a dcha.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se observó que no había diferencias significativas entre las diferentes concentraciones de colorante y sus velocidades de precipitación.

Finalmente, se analizó si la coagulación-floculación es debido a las pectinas de la cáscara de naranja. Para llevar a cabo este ensayo se extrajeron las pectinas del líquido resultante del primer tratamiento ácido del US que se recuperaron mediante mono-alcohol y que posteriormente se secaron, trituraron y tamizaron a granulometrías de 200-500 μm y 500-1000 μm . Con la adición de estas pectinas, no se produjo la precipitación del colorante, aunque no se descarta que las pectinas sean la causa de dicha precipitación, ya que en los ensayos realizados con el adsorbente final (que no contiene pectinas) no se producía la floculación-coagulación.

Una vez determinadas las condiciones óptimas para que se produzca la floculación-coagulación del colorante disperso se procedió a escalar el proceso realizando cuatro ensayos a volúmenes de 0,5 L, 1 L, 2 L y 5 L de disolución de colorante de concentración 0,02 g/L.

Se realizó el seguimiento de la concentración de colorante en la superficie del líquido (Figura 8) mediante espectrofotometría y se observó que la velocidad de precipitación era elevada los primeros 150 min en todos los casos, y que posteriormente la concentración se estabilizaba. Transcurridos un par de días todo el colorante había precipitado, pero en este caso las muestras presentaron coloración ya que al ser de mayor volumen se observa la coloración desprendida por la cáscara de naranja. Al cabo de 2 semanas aproximadamente, aparecieron colonias de moho en la superficie y en el fondo del líquido.

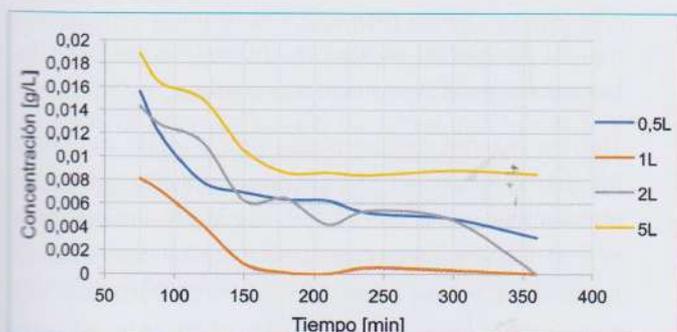


Figura 8. Evolución temporal de la absorbancia de las muestras de 0,5; 1; 2 y 5 L

5. Conclusiones

En este estudio se utiliza una materia que se considera inicialmente un residuo, la cáscara de naranja, y se le proporciona un valor añadido. Por otro lado, se ha descubierto que utilizando un adsorbente obtenido a partir de la cáscara de naranja se puede separar completamente el colorante del agua por lo que se puede verter cuando esta se neutralice y el colorante podría ser potencialmente recuperado y reutilizado.

Se obtiene un aumento de Ca(II) de hasta el 6,94 veces en el adsorbente final cuando se adiciona 5 mL de H_2O_2 para una granulometría de 500-1000 μm y 2,5 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Para que el adsorbente final tenga las características adecuadas y sea duradero se deben realizar dos tratamientos ácidos para eliminar los azúcares reductores y la temperatura de secado debe ser de 110°C.

El H_2O_2 contribuye a la extracción de materia orgánica de la cáscara de naranja, no solo en los tratamientos ácidos, sino en todas las etapas del tratamiento químico.

El intercambio iónico entre el Ca(II) y el Cu(II) se produce prácticamente igual, independientemente de la granulometría tanto inicial como final del adsorbente. Además, no es necesaria la adición de H_2O_2 en el primer tratamiento ácido ni superar la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,0M y el modo realizar los lavados de los adsorbentes no influyó en el porcentaje de Cu(II) eliminado.

Los mejores resultados de eliminación del colorante disperso C.I. Disperse blue 56 se obtienen con adsorbente inicial a pH 6 con una eliminación media del 65%.

Para que se produzca la precipitación del colorante en condiciones óptimas en un tiempo de 2 h se debe utilizar adsorbente inicial de granulometría 200-500 μm previamente hidratado durante 24 h, a un pH de 2,2. El pH debe ser homogéneo en todo el volumen y se debe modificar una vez se ha eliminado el adsorbente de la dispersión de colorante después de ser agitado. La temperatura óptima de precipitación una vez eliminado el adsorbente se sitúa en los 75°C.

Bibliografía

- ARJONA, A., J.M. CANAL, AND J. GARCÍA RAURICH. 2018. "A New Biosorbent with Controlled Grain (I). Efficient Elimination of Cationic Dyes from Textile Dyeing Wastewater." *IJOEAR* 4(3): 14-27.