



Universidad Nacional de La Plata

Facultad de Ciencias Exactas

**“APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES PARA EL
DESARROLLO DE SISTEMAS ADSORBENTES PARA EL TRATAMIENTO
DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA TEXTIL”**

Tesis de grado

Licenciatura en Química y Tecnología Ambiental

Kai Trombotto Herfert

Directora: Dra. María Alejandra García

Codirectora: Dra. Florencia Versino

2021

Agradecimientos

Quiero agradecer a mis directoras por su paciencia, amabilidad, dedicación y apoyo. Especialmente a Alejandra, por aceptar mi propuesta en ser mi directora para mi carrera y abrirme las puertas a su instituto.

A mis profesores que me formaron y motivaron, y a mis ayudantes, Franco Dubois y Germán Castagnasso que me asistieron en consultas que me fueron de gran ayuda.

Profundamente a mis padres por apoyarme constantemente y brindarme todas las posibilidades para estudiar de manera cómoda y sin preocupaciones.

A mis hermanos con quienes compartí tiempo conviviendo, supieron entenderme y por más distancia siempre estuvieron y están presentes.

Y por último a todos mis amigos, sin los cuales mi progreso académico y como persona hubiese sido muy diferente.

Índice

Antecedentes.....	10
Objetivos.....	12
Metodología y estructura.....	12
1. Industria textil.....	14
1.1 Introducción.....	14
1.1.1 Definiciones.....	14
1.1.2 Clasificación de fibras textiles.....	15
1.1.3 Ley de identificación de productos de fibras textiles.....	16
1.1.4 Propiedades de las fibras relacionadas con la tecnología textil.....	17
1.2 Actividad textil.....	19
1.3 Caracterización del Sector.....	20
1.4 Contexto Internacional.....	20
1.5 Contexto Nacional.....	26
1.5.1 Nivel de Actividad.....	27
1.5.2 Importaciones.....	28
1.5.3 Exportaciones.....	32
1.6 Colorantes industriales.....	35
1.6.1 Definiciones.....	35
1.6.2 La Química del Color.....	36
1.6.3 Clasificación.....	38
1.6.4 Nomenclatura.....	41
1.6.5 Usos.....	42
1.6.6 Toxicidad.....	44
1.6.6.1 Toxicidad aguda.....	44
1.6.6.2 Toxicidad crónica.....	46
1.6.6.3 Ecotoxicidad.....	49
1.7 Proceso de teñido de prendas. Condiciones de este proceso operativo.....	51

1.7.1	Objetivo	51
1.7.2	Factores influyentes.....	51
1.7.3	Etapas del teñido	55
1.7.4	Interacción fibra-colorante.....	56
1.7.5	Métodos de teñido	57
1.8	Efluentes generados por la industria textil	63
1.8.1	Introducción: Efluentes líquidos coloreados	63
1.8.2	Métodos de medición de color	63
1.8.3	Efluentes textiles.....	64
1.8.4	Características y composición de efluentes textiles	65
1.8.5	Efectos ambientales de los efluentes textiles	65
1.8.6	Normativas de liberación de efluentes textiles	66
2.	Subproductos Agroindustriales	70
2.1	Definición y clasificación	70
2.2	Aprovechamiento de subproductos, agregado de valor a subproductos agroindustriales	73
2.2.1	Alimentación animal.....	74
2.2.2	Producción de biocombustibles.....	75
2.2.3	Generación de calor y energía	76
2.2.4	Elaboración de Compost.....	76
2.2.5	Procesos de biodegradación de contaminantes.....	77
2.2.6	Adsorbentes de compuestos tóxicos.....	78
2.2.7	Materias primas para la formación y desarrollo de otros productos o para beneficiar un producto final.....	79
2.3	Subproductos generados por las agroindustrias nacionales	81
2.3.1	Subproductos de extracción de aceites comestibles y biodiesel	81
2.3.1.1	Cascarilla de soja	81
2.3.1.2	Harinas y Expeller de oleaginosas.....	82
2.3.1.3	Harinas y Expeller de soja	83
2.3.1.4	Harinas y Expeller de girasol	83
2.3.2	Subproductos de la molienda de cereales.....	83
2.3.2.1	Afrechillo de trigo.....	83

2.3.2.2	Gluten Feed.....	84
2.3.3	Subproductos de destilería	84
2.3.3.1	Hez de malta	84
2.3.3.2	Residuos de bioetanol (burlandas)	84
2.3.4	Otros subproductos: los provenientes de la industria pesquera	85
2.4	Subproductos de la industria pesquera.....	86
2.4.1	Quitosano	86
2.4.1.1	Propiedades que caracterizan al quitosano	87
2.4.1.2	Obtención de quitosano.....	89
2.4.1.3	Usos tradicionales y/o potenciales.....	91
2.4.2	Alginato	93
2.4.2.1	Propiedades que caracterizan al alginato	94
2.4.2.2	Propiedades prácticas del alginato	96
2.4.2.3	Obtención de alginato.....	99
2.4.2.4	Usos tradicionales y/o potenciales.....	100
2.5	Subproductos agrícolas	104
2.5.1	Pectina.....	104
2.5.1.1	Propiedades que caracterizan a la pectina	107
2.5.1.2	Propiedades prácticas de la pectina	110
2.5.1.3	Obtención de la pectina	115
2.5.1.4	Usos tradicionales e innovadores	118
3.	Tratamiento de efluentes coloreados	121
3.1	Clasificación. Tipos de procesos. Caracterización e implementación	121
3.1.1	Tratamientos físicos.....	122
3.1.1.1	Los sistemas de filtración	122
3.1.2	Tratamientos químicos.....	123
3.1.2.1	Ozonización.....	124
3.1.2.2	Oxidación O ₃ /H ₂ O ₂	125
3.1.2.3	Oxidación Fenton	125
3.1.3	Tratamientos fisicoquímicos.....	126
3.1.3.1	Oxidación O ₃ /UV	127
3.1.3.2	Oxidación H ₂ O ₂ /UV.....	127
3.1.3.3	Oxidación Fenton/UV	128

3.1.3.4	Ultrasonido	129
3.1.3.5	Electrocoagulación	130
3.1.3.6	Intercambio iónico	135
3.1.4	Tratamientos biológicos	137
3.1.5	Tratamientos combinados	140
3.2	El proceso de adsorción: características del proceso y aspectos relevantes para su implementación en el tratamiento de efluentes	145
3.2.1	Definiciones	145
3.2.2	Tipos de adsorción.....	146
3.2.3	Isotermas de adsorción.....	148
3.2.4	Clasificación de isotermas de adsorción	149
3.2.4.1	Clasificación de isotermas de adsorción para sistemas sólido-gas.....	149
3.2.4.2	Clasificación de isotermas de adsorción para sistemas sólido-líquido	151
3.2.5	Modelos de isotermas de adsorción.....	152
3.2.5.1	Isoterma de Langmuir.....	152
3.2.5.2	Isoterma de Freundlich.....	154
3.2.5.3	Isoterma de Temkin.....	155
3.2.5.4	Isoterma de Redlich-Peterson (RP).....	156
3.2.5.5	Isoterma de Dubinin-Radushkevich	156
3.2.5.6	Isoterma de Elovich	156
3.2.5.7	Isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET)	157
3.2.6	Termodinámica de la adsorción	158
3.2.7	Cinética de la adsorción.....	161
3.2.8	Caracterización del adsorbente.....	161
3.2.9	Factores que influyen en el proceso de adsorción	165
3.2.10	Materiales adsorbentes.....	169
3.3	Uso de polielectrolitos en el tratamiento de efluentes.....	171
3.3.1	Polielectrolitos: definición y clasificación	171
3.3.2	Polielectrolitos naturales: ejemplos	171
3.3.3	Aplicaciones.....	171
3.3.4	Mecanismo de coagulación-floculación en polielectrolitos.....	172
3.3.4.1	Adsorción de polielectrolitos	173
3.3.4.2	Neutralización de carga y potencial Zeta	175
3.3.4.3	Parche electroestático	177
3.3.4.4	Puente de polímero	179

3.3.5	Polielectrolito catiónico natural: quitosano.....	180
3.3.5.1	Uso como biofloculante para el tratamiento de efluentes.....	180
3.3.5.2	Uso como bioadsorbente. Eficiencia en la remoción de colorantes textiles	183
3.3.6	Polielectrolitos aniónicos naturales: alginato y pectina	187
3.3.6.1	Uso del alginato como bioadsorbente. Eficiencia en la remoción de colorantes textiles	187
3.3.6.2	Uso de la pectina como bioadsorbente. Eficiencia en la remoción de colorantes textiles	189
3.3.7	Uso combinado de polielectrolitos catiónicos y aniónicos (coacervatos)	190
3.3.7.1	Complejos de Polielectrolitos (PECs)	190
3.3.7.2	Coacervatos	191
3.3.7.3	Mecanismo de formación de PECs.....	192
3.3.7.4	Modelos estructurales de PECs.....	193
3.3.7.5	Factores que afectan la formación y estabilidad de partículas de PEC: aspectos experimentales críticos.....	194
3.3.7.6	Complejos de Quitosano-Alginato. Eficiencia en la remoción de colorantes textiles	195
3.3.7.7	Complejos de Quitosano-Pectina. Eficiencia en la remoción de colorantes textiles	197
3.4	Carbón activado como sistema adsorbente	198
3.4.1	Definición	198
3.4.2	Estructura	198
3.4.3	Propiedades físicas y porosidad	203
3.4.4	Propiedades químicas.....	204
3.4.5	Obtención de carbón activado.....	207
3.4.6	Producción de AC a partir de biomasa	208
3.4.6.1	Carbonización	208
3.4.6.2	Carbonización Hidrotermal (HTC).....	210
3.4.6.3	Activación	211
3.4.6.4	Activación física.....	211
3.4.6.5	Activación química.....	212
3.4.6.6	Activación fisicoquímica	215
3.4.6.7	Activación asistida por microondas.....	215
3.4.7	Post-tratamientos para aplicaciones específicas.....	216
3.4.8	Formatos de AC.....	218
3.4.8.1	Carbón activado en polvo (PAC)	218
3.4.8.2	Carbón activado granular (GAC)	219

3.4.8.3	Carbón activado extruido (EAC)	219
3.4.8.4	Otras formas de AC	220
3.4.9	Usos del carbón activado	223
3.4.10	Ventajas y desventajas de la adsorción con AC	223
3.4.11	Adsorción de tintes con AC	224
3.4.12	Eficiencia del AC en la remoción de colorantes provenientes de un efluente textil	227
3.4.13	Regeneración de AC saturados	229
3.4.13.1	Métodos térmicos	232
3.4.13.2	Métodos químicos	234
3.5	Sistemas adsorbentes compuestos y comparaciones	237
3.5.1	Perspectivas futuras: sistemas adsorbentes alternativos novedosos	241
4.	Discusión final y conclusiones	244
4.1	Trabajo futuro y desafíos	245
5.	Anexo I: Las causas del color.....	247
5.1	Interacción de la radiación con la materia	247
5.2	La función de onda Ψ y el concepto de orbital	249
5.3	La teoría del enlace de valencia (EV)	250
5.3.1	Enfoque de enlace de valencia para las relaciones color/estructura	252
5.4	La teoría de orbitales moleculares (OM)	253
5.4.1	Enfoque de orbitales moleculares para las relaciones color/estructura	255
5.5	Comparación entre teoría EV y OM	256
6.	Anexo II: Métodos de medición del color.....	258
6.1	Método 2120B: Método de comparación visual (Colorimetría visual)	258
6.2	Método 2120C: Método espectrofotométrico de longitud de onda simple	261
6.3	Colorimetría triestímulo: Teoría tricromática.....	266
6.3.1	Fundamento.....	266
6.3.2	El iluminante	269

6.3.3	El observador.....	270
6.3.4	Sistema de color CIE XYZ (CIE31)	272
6.3.4.1	Diagrama de cromaticidad CIE (x, y)	275
6.3.4.2	Limitaciones y desventajas del sistema CIE XYZ	280
6.3.5	Sistema de color CIELab (CIE76)	282
6.3.5.1	Espacio de color CIE L*C*h.....	284
6.3.5.2	Diferencias de color en los sistemas de color CIE76	286
6.3.6	Método colorimétrico triestímulo y método espectrofotométrico para la medición del color	288
6.3.6.1	Geometría óptica de los instrumentos	290
6.4	Método 2120D: Método espectrofotométrico de longitud de onda múltiple ...	296
7.	Bibliografía	299

Antecedentes

Para lograr sistemas productivos más sustentables es fundamental rediseñar los mismos en aras de optimizar los recursos disponibles y minimizar la contaminación del medio ambiente. La industria textil es una de las industrias más contaminantes del mundo, no solo consume grandes cantidades de agua, sino que también genera grandes volúmenes de agua residuales. La cantidad de agua consumida y liberada depende del tipo de tejido, se utilizan aproximadamente 0,08 a 0,15 m³ de agua para producir 1 kg de tejido. Se estima que entre 1000 y 3000 m³ de agua residual se desechan por cada 12 a 20 toneladas de textiles que se producen por día en el mundo (Hassan & El Nemr, 2017).

Los efluentes de la industria textil son mezclas complejas de productos químicos tanto orgánicos como inorgánicos (colorantes, sales, metales, detergentes, disolventes orgánicos, nutrientes, ftalatos, etc.) algunos de los cuales no son biodegradables y son cancerígenos, representando una gran amenaza tanto a la salud como al medio ambiente. Estos efluentes cambian las concentraciones de sólidos en suspensión, demanda biológica y química de oxígeno, conductividad, temperatura, color y olor del cuerpo de agua receptor que afectan la estructura del hábitat, perturbando significativamente la biodiversidad y abundancia de la biota acuática (Gómez et al, 2008). En particular los colorantes, son compuestos orgánicos que absorben luz en la región visible del espectro, los cuales obstaculizan el paso de la luz en los cuerpos de agua interfiriendo con los procesos fotosintéticos de los organismos acuáticos, por tanto, provocando una disminución en el oxígeno disuelto y favoreciendo la eutrofización de los cuerpos de agua. Además, aun cuando los colorantes como tales no son tóxicos, existe la posibilidad de formación de compuestos recalcitrantes y tóxicos para las células, como la formación de aminas aromáticas por reducción grupo azo de algunos colorantes (Garay & Gómez, 2016).

La generación de efluentes que contienen colorantes, constituye uno de los mayores problemas de contaminación ya que durante el proceso de teñido de un 15-50% del colorante utilizado queda remanente y se vierte como agua residual sobre los cuerpos de agua (Ríos Donato, 2013). En consecuencia, existen numerosas tecnologías, investigaciones y desarrollos tendientes a mitigar los efectos nocivos de estos efluentes industriales. Por un lado, existen tecnologías tendientes a mejorar la eficiencia energética y el consumo de agua en la producción de fibras textiles reduciendo la generación de efluentes. Hasanbeigi & Price (2015) presentan una interesante revisión de tecnologías emergentes en este respecto, sin embargo, remarcan que muchas de estas tecnologías si bien son innovadoras no se encuentran comercialmente disponibles a pesar de su potencialidad. Otras investigaciones se enfocan en el desarrollo de tecnologías para el tratamiento de los efluentes, especialmente para la remoción de colorantes. Entre las tecnologías empleadas se pueden destacar la ozonización, oxidación, electrocoagulación, coagulación/floculación, ultrafiltración, fotodegradación y tratamientos biológicos son las técnicas más comúnmente empleadas en remoción de colorantes de efluentes textiles.

En el tratamiento de este tipo de efluentes utilizando un solo método pocos casos son reportados como totalmente exitosos, como consecuencia de esto, en el tratamiento de aguas residuales coloreadas se usa una combinación de diferentes procesos para así obtener agua de la calidad deseada a un costo moderado. No obstante, estos métodos presentan altos costos de funcionamiento y requerimiento de energía, eliminación incompleta de los colorantes, y generación de subproductos y lodos que puede ser más tóxico que los materiales de partida (Mahmoud et al., 2016). Con frecuencia, la adsorción se ha utilizado como el método más eficaz para tratar este tipo de aguas residuales para lo cual se han investigado y desarrollado distintos tipos de adsorbentes. El proceso de adsorción consiste en colocar en contacto un fluido (líquido o gas) con un sólido, en el cual uno o más de los componentes del fluido son atraídos a la superficie del adsorbente y retenido

por distintos mecanismos de adsorción: retención física en los poros, atracción electrostática, intercambio de iones y asociación química entre adsorbente y colorante (Pérez Calderón et al., 2018).

Es necesario encontrar nuevos métodos, económicos, fácilmente disponibles y altamente efectivos, por lo cual varios estudios se han centrado en biomateriales biodegradables con capacidad de funcionar como bioadsorbentes, los cuales pueden a su vez ser obtenidos a partir de residuos agroindustriales (Srinivasan & Viraraghavan, 2010).

El uso de residuos como materias primas, especialmente de recursos renovables se relaciona íntimamente con el concepto de economía circular, por tanto, con la sostenibilidad de los sistemas y procesos. En el diseño de sistemas productivos circulares se busca mantener en circulación durante el mayor tiempo posible el valor de los productos, materiales y recursos (agua, energía), reduciendo al mínimo la generación de residuos. Como contribución relevante a este enfoque, la reutilización de residuos agroindustriales constituye un aporte en la mitigación de las emisiones de gases de efecto invernadero. Se estima que anualmente un 30% de los alimentos producidos a nivel mundial (aproximadamente 1300 millones de toneladas) se desecha. Los productos frutihortícolas, incluidos las raíces y los tubérculos, tienen las tasas de desperdicio más altas, representando entre el 40% y el 50% de las pérdidas y el desperdicio de alimentos (Ravindran et al., 2018). Más de 333 millones de toneladas de residuos agrícolas son generados por los cultivos, lo que constituye una problemática tanto económica como ambiental (Market Research Reports & Consulting Services, 2020). La mayor parte de los residuos agroindustriales no se tratan y/o se subutilizan (Sadh et al., 2018). En este sentido, el aprovechamiento industrial de la parte aérea de los cultivos que permanece en el campo luego de la cosecha (y que, sus usos son mayormente forrajeros) así como de otros residuos agrícolas de productos agrícolas con mayor o menor grado de industrialización, como por ejemplo, cáscara de maní y nuez, carozo de durazno, ciruela y aceitunas, que son materiales ricos en fibras y polisacáridos y por tanto ricos en carbono. Estos materiales están siendo intensamente estudiados para la obtención de materiales carbonosos empleados en tecnologías de energías limpias, especialmente en sistema de recolección de energía, para el desarrollo de materiales resistentes y liviano, catalizadores, sistemas de tratamientos de purificación de aguas, y separación de gases, entre otros (Titirici et al., 2015).

Una alternativa viable y aún bajo estudio es la obtención de carbón activado a partir de diferentes residuos (Schröder et al., 2011). El carbón activado es un material altamente poroso y por ende una gran capacidad de adsorción, su obtención a partir de fuentes naturales y renovables tiene como fin reducir los costos de obtención dando a materiales con diferente prosperidad según el residuo y las condiciones de trabajo (temperatura y tiempo de activación) empleados.

Cabe destacar que el uso de materiales poliméricos derivados de fuentes renovables ha tenido un fuerte crecimiento. Dicho crecimiento se debe no sólo a las diversas aplicaciones de estos materiales sino también a políticas gubernamentales para aumentar la producción y consumo de productos sustentables y amigables con el medio ambiente. En este sentido, a partir de las cáscaras de cítricos o del procesamiento de manzanas es posible obtener pectinas (Rezzadori et al., 2012), polímeros de ácido galactourónico diferenciados en su contenido de grupos metoxilos como de alto o bajo metoxilo (Figura 1a), siendo las primeras habitualmente utilizadas en aplicaciones alimentarias mientras que las segundas exhiben capacidad de gelación química en presencia de iones divalentes (generalmente Ca^{+2}) (Mohnen, 2008).

Desde residuos de la industria pesquera, se puede obtener quitosano por desacetilación de la quitina, principal constituyente de los exoesqueletos de cangrejos y langostinos (Dima et al., 2016). Este polisacárido, compuesto por unidades de β -(1-4)-2-acetoamida-D-glucosa, es sumamente versátil, siendo el único polielectrolito catiónico natural (Lizardi-Mendoza et al., 2016). Ha sido ampliamente utilizado en diversas áreas como la médica, farmacéutica, alimenticia y de materiales, entre otras,

así como en el tratamiento de efluentes, principalmente a través de floculación (Pérez Calderón et al., 2018). Además, a partir del procesamiento de algas pardas se puede extraer alginatos (un polisacárido de ácido galactourónico y manurónico) que se comporta al igual que la pectina como un polielectrolito catiónico natural y que puede gelar químicamente en presencia de iones bivalentes (McHugh et al., 2001; Funami et al., 2009). Así, el aprovechamiento tanto de la biomasa como de los residuos que la agroindustria genera, resulta una alternativa económicamente viable para el tratamiento de efluentes. Por lo aquí expuesto, en este trabajo de Tesis de grado se pretende relevar la situación actual en cuanto al uso de colorantes y tintes en la industria textil y las tecnologías aplicadas en el tratamiento de los efluentes generados tanto en nuestro país como en el resto del mundo, y evaluar alternativas sustentables para el tratamiento de este tipo de efluentes. En particular, se hará foco en el uso de biomateriales extraídos y/o producidos a partir de residuos agroindustriales en sistemas de remoción de colorantes y pigmentos de efluentes de la industria textil.

Objetivos

Objetivo general

Relevar los colorantes y tintes utilizados en la industria textil nacional e internacional y las tecnologías aplicadas en el tratamiento de los efluentes generados. Evaluar el uso de sistemas de remoción de colorantes y pigmentos de efluentes de la industria textil con el uso de biomateriales extraídos y/o producidos a partir de residuos agroindustriales.

Objetivos específicos propuestos

- a) Diagnosticar cómo está posicionada la industria textil en la Argentina y la legislación vigente con relación al tratamiento de los efluentes que esta industria genera.
- b) Realizar un relevamiento sobre los colorantes y tintes que se utilizan en la industria textil, caracterizarlos en relación a su toxicidad y potencial daño ambiental/salud.
- c) Identificar las diferentes tecnologías de remoción de colorantes y tintes a nivel nacional e internacional. Hacer un diagnóstico sobre los tratamientos de los efluentes de industrias textiles que se aplican actualmente a nivel nacional e internacional.
- d) Investigar sobre el aprovechamiento de subproductos agroindustriales para la obtención de biopolímeros (particularmente aquellos polielectrolitos naturales) y materiales adsorbentes y su uso como sistemas adsorbentes para la remoción de colorantes de efluentes textiles.

Metodología y estructura

Para la realización de la presente tesis de grado, se ha llevado a cabo una búsqueda bibliográfica localizando y seleccionando aquella información que resultara útil y relevante para los objetivos propuestos.

La búsqueda de información se realizó en diferentes fuentes bibliográficas (artículos científicos, revistas, catálogos, páginas webs, libros, tesis doctorales y de grado) a través de bases de datos científicas (Google académico, PubMed, ScienceDirect, SciELO, Dialnet).

Con la bibliografía de interés preseleccionada se continuó con una lectura más profunda, análisis, y discusión de la misma para la redacción del trabajo monográfico. El mismo se organizó en tres grandes bloques, cada uno con sus subsecciones tal como se muestra en el índice y se expande con dos anexos que presentan fundamentos más detallados de temas de interés. Un primer bloque en relación a la industria textil, donde se introduce a la industria textil en general y a nivel nacional con su legislación, se describen los colorantes, los procesos de teñido y los efluentes generados. Un segundo bloque en relación a los subproductos agroindustriales, su aprovechamiento, y aquellos relevantes para el desarrollo de bioadsorbentes. Por último, un tercer bloque en relación al tratamiento de efluentes coloreados, donde se discuten las distintas tecnologías y se analizan los sistemas adsorbentes. El trabajo finaliza con una discusión final, conclusiones y perspectivas futuras.

1. Industria textil

1.1 Introducción

La industria textil se considera una de las grandes industrias a nivel mundial; la economía de muchos países depende en gran medida de la industria textil y de los tejidos, sin embargo, libera grandes cantidades de colorantes, metales/elementos peligrosos y productos químicos en las aguas residuales vertidas. No existe una base de datos exacta para estimar la cantidad total de colorantes liberados debido a sus enormes cantidades. Hay más de 100.000 tipos de tintes disponibles, de los cuales más de 10.000 son utilizados solo en la fabricación textil (principal aplicación), siendo aproximadamente en un 70% tintes azoicos de estructura compleja y de naturaleza sintética (Kadhom et al., 2020; Hassaan & El Nemr, 2017). Se estima que más de 300.000 toneladas/año son vertidas a los ríos desde la industria textil, además de otras industrias (Kadhom et al., 2020). De esta forma, la industria textil es una de las más contaminantes del mundo empleando grandes volúmenes de agua y generando en consecuencia importantes cantidades de efluentes líquidos, cuyas características dependen del tipo de tejido y colorantes empleados (Hassaan & El Nemr, 2017).

1.1.1 Definiciones

Los **textiles** son tipos específicos de materiales que se caracterizan por una combinación única de propiedades que incluyen resistencia, elasticidad, elongación entre otras (suavidad, durabilidad, aislamiento térmico, bajo peso, repelencia al agua, facilidad al teñido y resistencia a los productos químicos). Suelen ser materiales anisotrópicos¹ que presentan un comportamiento viscoelástico² que depende fuertemente de las condiciones a las que son expuestos como temperatura y humedad y que varía durante su vida útil. En términos generales, las propiedades de los materiales textiles dependen de las propiedades físicas y químicas de las fibras textiles de las que están hechos y de la estructura del material, donde esta última se define tanto por las propiedades de la fibra como por el proceso de producción, que, a su vez, puede afectar las propiedades de la fibra durante su procesamiento (Clark, 2011a).

Una **fibra textil** es una unidad de materia, natural o manufacturada, que forma el elemento básico de los tejidos y otras estructuras textiles. Específicamente, una fibra textil se caracteriza por tener una longitud de al menos 100 veces su diámetro y una forma que permite hilarla en un **hilo** o convertirla en una **tela** mediante varios métodos. Las fibras se diferencian entre sí por la estructura química, la forma de la sección transversal, el contorno de la superficie, el color, así como la longitud y el ancho (Houck, 2009).

Un hilo a su vez, puede definirse como un producto de una longitud sustancial y una sección transversal relativamente pequeña, hecho de fibras y/o filamentos con o sin torsión que se pueden

¹ Los **materiales anisotrópicos** son materiales cuyas propiedades son dependientes de la dirección espacial (eje x,y z). Es decir, un material anisotrópico puede presentar diferentes características según la dirección en la que es examinado. Estos términos se volverán a explicar en la sección de carbón activado (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

² Cuando un material se deforma bajo pequeñas tensiones, la deformación puede ser elástica. En este caso, cuando se elimina la tensión, el material volverá a su forma original. La mayor parte de la deformación elástica se recuperará inmediatamente. Sin embargo, para muchos materiales, puede haber cierta recuperación de forma dependiente del tiempo. Este comportamiento elástico dependiente del tiempo se llama anelasticidad o **viscoelasticidad**. En la elasticidad clásica, no hay retraso de tiempo (*time delay*) entre la aplicación de una fuerza y la deformación que provoca. Para los materiales viscoelásticos, sin embargo, existe una deformación adicional dependiente del tiempo que es recuperable. Esto se llama deformación viscoelástica o anelástica. Cuando se aplica una carga a un material, hay una respuesta elástica instantánea, pero la deformación también aumenta con el tiempo (Hosford, 2010).

utilizar para entrelazar en procesos tales como tejer, tricotar o coser. El ensamblaje de fibras individuales en un hilo, sigue en la conversión del hilo en tela (ya sea tejida, por diferentes métodos, o no tejida) y finalmente en prendas (Clark, 2011a). Aquí es importante aclarar que si bien tela y **tejido** pueden referirse a lo mismo no todas las telas son tejidos porque existen telas no tejidas, dicho de otro modo, todos los tejidos son telas, pero no al revés. Por ejemplo, telas que no surgen del cruce entre hilos de trama y urdimbre, como el *fieltro* que es una tela que está hecha de fibras conglomeradas a vapor y presión; o textiles que son considerados telas pero que no contienen fibras textiles y que son producidos a partir de sustancias químicas sintéticas, que se someten a un proceso físicoquímico llamado extrusión hasta obtener la mezcla fundida correspondiente, la cual puede laminarse o moldearse a la forma que se requiera. Por ejemplo, las *películas* que son telas del tipo plástico obtenidas de polivinilo, o las *espumas* constituidas principalmente por soluciones de poliuretano (Tarifeño, 2020).

1.1.2 Clasificación de fibras textiles

Las fibras textiles se clasifican de forma general en **fibras naturales** y **artificiales o manufacturadas** (Clark, 2011b). Una fibra natural es cualquier fibra que exista como tal en estado natural. Las fibras manufacturadas, en cambio, se obtienen procesando polímeros orgánicos naturales o sintéticos (Houck, 2009).

Las fibras naturales más importantes son (Clark, 2011b):

- **Fibras celulósicas**, por ejemplo: algodón, lino, yute, sisal, etc.,
- **Fibras proteicas**, por ejemplo: lana, seda, etc.,
- **Fibra mineral**, por ejemplo: asbestos.

Por otro lado, las fibras artificiales se pueden subdividir, según Clark (2011b), en:

- **Fibras regeneradas**, es decir, sin modificar (rayón, lyocell) y modificadas (acetato de celulosa y triacetato),
- **Fibras sintéticas**, por ejemplo: poliéster, poliamida, poliacrílico, poliuretano, etc.,
- **Fibras refractarias e industriales**, por ejemplo: cerámica, carbono, vidrio, etc.

La clasificación que propone Houck (2009) para clasificar las fibras manufacturadas es:

- **Celulósicas**: Las fibras celulósicas están hechas de polímeros celulósicos (fibrosos) regenerados o derivados, como la madera o el algodón.
- **Sintéticas**: Las fibras sintéticas se forman a partir de sustancias que, en cualquier punto del proceso de fabricación, no son fibras; los ejemplos son nylon, poliéster y sarán. No existen fibras de nylon o poliéster en la naturaleza, están hechas de sustancias químicas sometidas a reacciones para producir la sustancia que forma las fibras.

Según la longitud, las fibras se clasifican como **fibras filamentosas** o **fibras discontinuas**. Las fibras filamentosas son un tipo de fibra que tiene una longitud indefinida o extrema, como las fibras sintéticas que se pueden fabricar en cualquier longitud; la seda es el único filamento natural. Las fibras discontinuas son fibras naturales o filamentos cortos, que suelen tener de 1,5 a 8 pulgadas (3,75 a 20 cm) de longitud (Houck, 2009). La **Figura 1.1** muestra la clasificación de fibras textiles según su naturaleza y tipo. Por otro lado, los hilos se clasifican según las características y la disposición de las fibras a partir de las cuales se hilan (Clark, 2011a).

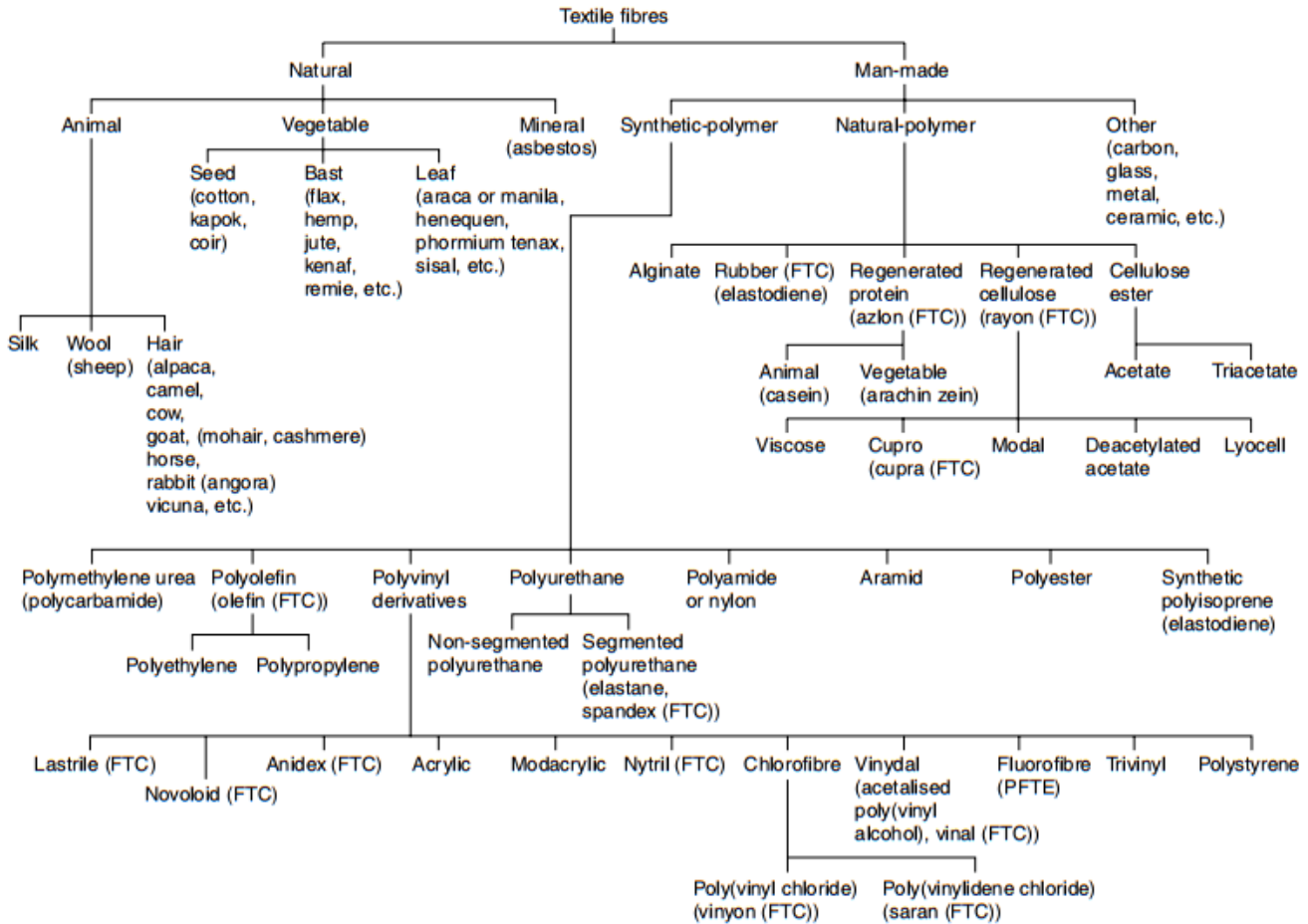


Figura 1.1: Clasificación de fibras textiles (Clark, 2011a).

1.1.3 Ley de identificación de productos de fibras textiles

Los nombres genéricos de las fibras sintéticas y manufacturadas se establecieron como parte de la Ley de identificación de productos de fibras textiles promulgada por el Congreso de los EE. UU. en 1954 y se muestran a continuación en la **Tabla 1.1** (adaptado de Houck, 2009). Una breve descripción de cada una de las fibras puede consultarse en el capítulo 2 del libro “*Identification of textile fibers*” de Houck (2009).

Tabla 1.1: Nombres genéricos de las fibras manufacturadas de acuerdo a lo establecido por la comisión federal de comercio de EE.UU. en conformidad con la Ley de identificación de productos de fibra textil y lo establecido en el estándar 2076: 1999 (E) de la *International Organization for Standardization (ISO)*, ‘*Textiles – Man-made fibres – Generic names*’.

	Nombre		Nombre		Nombre
a	Acrílico	j	Caucho	s	Aramida
b	Modacrílico	k	Spandex	t	Sulfar
c	Poliéster	l	Vinal	u	PBI
d	Rayón	m	Olefina	v	Elastoester
e	Acetato	n	Vinyon	w	Melamina
f	Saran	o	Metálica	x	Fluoropolímero
g	Azlon	p	De vidrio	y	PLA
h	Nytril	q	Anidex		
i	Nylon	r	Novoloid		

1.1.4 Propiedades de las fibras relacionadas con la tecnología textil

Las principales propiedades de las fibras que definen la ruta de procesamiento de las fibras en el hilado, la calidad del hilo resultante y por lo tanto las cualidades de los productos finales son las siguientes (Clark, 2011a):

1. **Longitud de fibra:** afecta la resistencia del hilo porque las fibras más largas proporcionan un mayor número de puntos de contacto entre fibras individuales donde se desarrollan fuerzas de fricción que mantienen las fibras juntas.
2. **Diámetro de fibra:** tiene un efecto significativo sobre el proceso productivo y la comodidad de las prendas de vestir porque el uso de fibras más gruesas puede causar una sensación de picazón en contacto con la piel; esto sucede a veces si se utilizan fibras de lana gruesa de baja calidad. Las fibras más finas, por otro lado, son propensas a la formación de bolas de fibras enredadas en la superficie de la tela llamadas *pilling*.
3. **Propiedades mecánicas:** elasticidad, elongación y resistencia.
 - **Elasticidad:** es de gran valor por cuanto facilita el tejido, aumenta la duración del material y es de gran importancia en los procesos de acabado. Hay que distinguir la diferencia entre elasticidad y elongación (Lockuán, 2013).
 - *La elongación* (o alargamiento de ruptura) es la capacidad de estiramiento de la fibra antes de romperse y se expresa como porcentaje de longitud inicial, por ejemplo: 12% de alargamiento de ruptura o elongación significa que se puede estirar un 12% de su longitud inicial antes de romperse.
 - *La elasticidad* es la capacidad para recuperarse de una deformación; se expresa como reducción porcentual de la extensión observada después de que se elimina la fuerza aplicada. Por ejemplo, cuando una fibra se estira en 10% y luego al quitarle la carga causante de la deformación, vuelve a su longitud original, se dice que la fibra es totalmente elástica o que tiene 100% de elasticidad. Si por el contrario se contrae al quitarle la carga, volviendo a una longitud menor a la original, digamos del 80% de la original, entonces tendrá un porcentaje de elasticidad del 80%.

- **Resistencia:** es importante que la fibra posea suficiente resistencia para ser trabajada y procesada por las maquinarias de hilado y tejido dando luego un producto con adecuada durabilidad para el uso al cual está destinado (Lockuán, 2013). Hay varios tipos de resistencia (Lockuán, 2012):
 - *Resistencia a la tracción o tenacidad:* se entiende por resistencia a la tracción a la fuerza necesaria aplicada en dirección paralela del plano del tejido hasta lograr su ruptura. Es la propiedad funcional más importante de los tejidos y junto con el alargamiento a la ruptura es ampliamente utilizada para el control de la calidad de telas.
 - *Resistencia al estallido:* es la presión necesaria para provocar su ruptura por distensión con una fuerza aplicada en ángulo recto bajo condiciones específicas. Es de interés cuando se desea analizar un tejido por aplicación de una carga en varias direcciones en lugar de una sola (como es el caso de los ensayos de resistencia a la tracción). Las telas para filtros, sacos, bolsas, redes y paracaídas son ejemplos de tejidos que soportan esfuerzos en todas las direcciones.
 - *Resistencia a la perforación:* en este ensayo se somete al tejido a la acción de una esfera de acero, que ejerce una carga en sentido perpendicular al plano del tejido. La fuerza necesaria para producir la ruptura del tejido será la resistencia del mismo.
 - *Resistencia al desgarre:* llamada también *resistencia al rasgado*, o *al desgarramiento*; es una propiedad que determina la resistencia del material a la acción de una fuerza estática (un ensayo de desgarre estático) o una fuerza cinética (un ensayo de desgarre dinámico). Es la fuerza requerida para propagar un desgarre, a través de una distancia y a partir de un corte en un tejido, bajo condiciones específicas de carga.
 - *Resistencia a la abrasión:* es el desgaste que sufre un cuerpo debido a su rozamiento contra una superficie. Es muy importante el ensayo de la resistencia de los tejidos a la abrasión o frote, para tener una idea de su durabilidad durante el uso. La abrasión puede ser clasificada de la siguiente manera:
 - **Plana:** cuando un área plana de una muestra es sometida a la acción de frote.
 - **En el doblés:** por ejemplo, el tipo de desgaste que se produce en el cuello y los pliegues de una prenda.
 - **Con flexión:** en este caso la fricción es acompañada de fuerzas de flexión.
4. **El rizado:** ondulación de la fibra a lo largo de su longitud.
 5. **El coeficiente de fricción:** importante para garantizar una buena cohesión de la fibra.
 6. **La acumulación de carga electrostática:** una propiedad negativa para cualquier fibra porque da como resultado una fuerza repulsiva entre las fibras y, por lo tanto, reduce la cohesión de las mismas.

7. **La recuperación de humedad:** caracteriza la cantidad de humedad que retiene la fibra en función de su estructura química, humedad relativa y temperatura ambiente. La recuperación de humedad ayuda a disipar las cargas electrostáticas que a menudo son un problema con las fibras artificiales.
8. **El contenido de impurezas en la masa de fibra cruda:** afecta en gran medida la estabilidad de todos los procesos de hilado.

Como ya se mencionó, es necesario tener en cuenta que en general las fibras utilizadas en la industria textil, sean naturales o artificiales, se caracterizan por ser anisotrópicas (Clark, 2011a).

1.2 Actividad textil

Habiendo definido y clasificado a las fibras textiles se puede decir que la actividad del complejo textil se basa en la obtención y transformación de **fibras naturales** o **artificiales** en prendas de vestir u otros productos. Abarca a una gran cantidad de industrias, en muchos casos pequeñas o medianas, que desarrollan las diferentes partes del proceso productivo (Tinoco Gómez et al., 2011).

Desde la antigüedad se han empleado fibras vegetales blandas y flexibles de algodón o fibras animales como la lana o la seda en la confección de la vestimenta, y a partir de la década del '50 se ha logrado elaborar muchas fibras a partir de compuestos obtenidos por síntesis química. Así se conocen, por ejemplo, el poliéster, las aramidas, el nylon, etc. Estas fibras poseen excelentes propiedades y su precio es lo suficientemente bajo como para competir exitosamente con las fibras naturales (Primer Informe IDITS, 2004).

La secuencia del esquema productivo del Complejo Textil Industrial que va de la obtención de la materia prima básica a la transformación en productos intermedios y finales puede resumirse de la siguiente manera (Primer Informe IDITS, 2004; Tinoco Gómez et al., 2011):

- a. Obtención de fibra: vegetal, animal, o sintéticas.
- b. Tratamiento de las materias primas (lavado, acondicionamiento).
- c. Elaboración de hilados y tejidos: por diferentes métodos. Los tejidos se pueden clasificar, a su vez, en: Planos (de telar), de Punto (máquina de tejer) y no tejidos.
- d. Acabado de los tejidos (cambiando propiedades físicas tales como el color).
- e. Manufacturas textiles y fabricación de los productos finales: Abarca la industria de la Indumentaria y de otros productos textiles. Como productos finales de la industria textil podemos citar:
 - Prendas de vestir para hombres, mujeres, niños y bebés.
 - Accesorios para vestir como bufandas, guantes, sombreros, corbatas, pañuelos, etc.
 - Otros productos: blanco, alfombras, cortinas, sábanas, tapices, carpas y lonas, etc.

Los rasgos característicos del sector textil en general son: la relevancia que adquiere la mano de obra, las necesidades de innovación tecnológica y además, que posee una demanda interna ligada al ingreso del consumidor. Por lo tanto, es una actividad muy dependiente del ciclo de la economía y altamente vulnerable a los cambios en el poder adquisitivo de la población (Primer Informe IDITS, 2004).

1.3 Caracterización del Sector

La caracterización del sector textil depende del segmento de mercado a que se apunte y de la parte de la cadena productiva que se considere. En este caso se pueden diferenciar principalmente: **fabricación de textiles** y **confección de ropa o indumentaria**. Cada caso se caracteriza por una metodología de trabajo y aplicación de tecnología particulares.

La industria textil y de la confección, presentan perfiles con elevado valor agregado. En esto juegan un papel importante el diseño y la investigación y desarrollo en temas tales como tecnología de materiales y política comercial.

La industria textil es generalmente de capital intensiva y altamente automatizada, particularmente en los países desarrollados. Las tres funciones básicas: hilar, tejer y terminar, se emprenden a menudo en plantas integradas, con maquinaria sofisticada. A su vez, la industria textil propiamente dicha, que produce fibras, tejidos y telas, provee las materias primas principales de la industria de la confección, dando la posibilidad de generar acoplamientos verticales entre ambos estadios. Por otra parte, la industria textil es menos flexible que la de confección de indumentaria en términos del ajuste al gusto del consumidor y requiere mano de obra con mayor grado de capacitación.

Dentro de la industria textil, la industria de la indumentaria, es la más compleja y de mayor competitividad debido a la atomicidad de sus unidades productivas, a la alta heterogeneidad en la elaboración de los productos y a la complejidad de la distribución y comercialización. Además, este segmento tiene una dependencia mayor que los otros subsectores, de la situación y evolución de la demanda interna y de la competencia de los productos importados ([Primer Informe IDITS, 2004](#)).

1.4 Contexto Internacional

Mercado mundial de fibras

En 2018, la producción mundial de fibra fue de alrededor de 107 millones de toneladas (**Figura 1.2**). La producción de fibra se ha más que duplicado en los últimos 20 años y se espera que alcance los 145 millones de toneladas en 2030 (**Figura 1.3**). Esto equivale a un aumento de más de un tercio en comparación con el volumen de producción de fibra actual en los próximos 10 años.

El crecimiento de la producción de fibra tiene un impacto significativo en las personas y el planeta. Existe una conciencia creciente de la urgente necesidad de un uso más responsable de los recursos y de desvincular el crecimiento del consumo de recursos. La innovación hacia una economía circular y un uso más responsable de los recursos se puede ver en casi todas las categorías de fibra, sin embargo, los volúmenes siguen siendo bajos. Acelerar estas iniciativas ayudará a reducir la huella de carbono debido al procesamiento de fibras en el planeta ([PFMM Report 2019](#)).

El mercado abarca las siguientes categorías según la *Preferred Fiber and Materials Market* ([PFMM Report 2019](#)):

- **Fibras sintéticas:** han dominado el mercado de las fibras desde mediados de la década de 1990, cuando superaron los volúmenes del algodón. Con alrededor de 66,6 millones de toneladas de fibras sintéticas, esta categoría de fibra representó aproximadamente el **62%** de la producción mundial de fibra en 2018.

Dentro de las fibras sintéticas, el **poliéster** tenía una participación en el mercado de alrededor del **51,5%** de la producción mundial total de fibra en 2018 donde se produjeron más de 55,1 millones de toneladas.

BLOQUE I: Industria Textil

- El **algodón** es la segunda fibra más importante en términos de volumen. Con alrededor de 26,05 millones de toneladas, tenía una cuota de mercado de aproximadamente el **24,4%** de la producción mundial de fibra en 2018/19. La distribución por país se muestra en las **Figuras 1.4 y 1.5**.
- La **lana** tenía una cuota de mercado de alrededor del **1%** en 2018 con un volumen de producción global de poco más de 1 millón de toneladas, representando la fibra de origen animal más utilizada. En la **Figura 1.6** se muestra la distribución mundial de granjas productoras de lana de oveja.
- La **seda** y el plumón tenían cuotas de mercado de menos del **1%** en 2018.
- Las **Man-made cellulosic fibers o MMCFs**, como la viscosa/rayón, lyocell, modal y cupro, forman el segundo grupo de fibras celulósicas más grande después del algodón con un volumen de producción global de alrededor de 6,7 millones de toneladas y una cuota de mercado de alrededor del **6,2%** en 2018.
- Otras fibras de origen vegetal, como el yute, el lino, el cáñamo y otras, tenían una cuota de mercado de alrededor del **5,7%** en 2018.

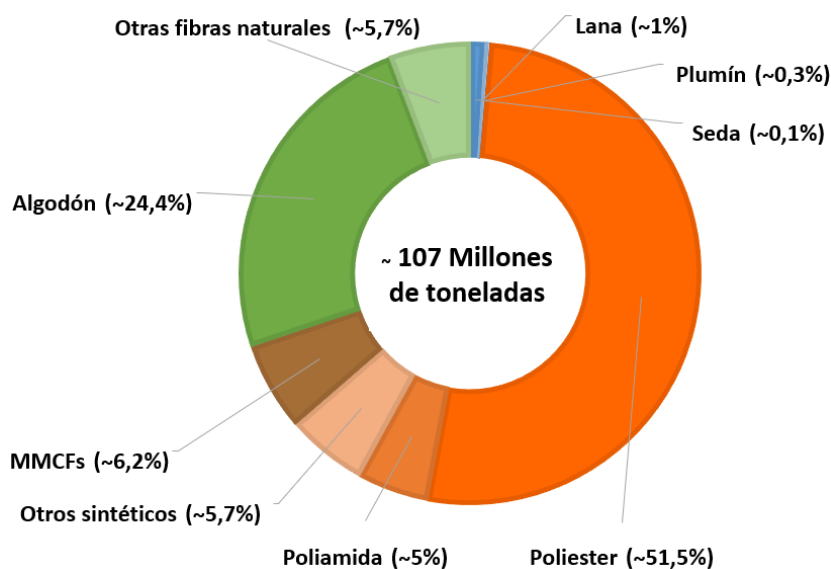


Figura 1.2: Producción mundial de los distintos tipos de fibras en 2018 (adaptado de [PFMM Report 2019](#)).

BLOQUE I: Industria Textil

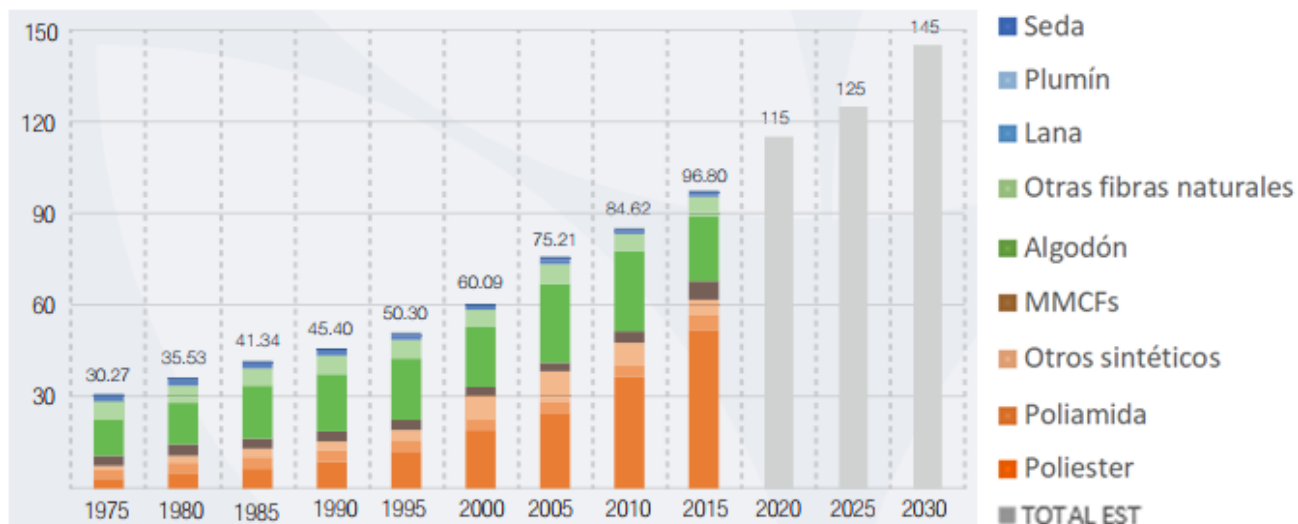


Figura 1.3: Evolución a lo largo del tiempo en la producción mundial de los distintos tipos de fibras en millones de toneladas (adaptado de [PFMM Report 2019](#)).

La **Figura 1.4** muestra los países del mundo más importantes en cuanto a la producción de algodón (en millones de toneladas). El algodón se cultivó en 30 países alrededor de todo el mundo (14 de los cuales son del África subsahariana) en 2017/18. Más del 95% de todo el algodón se cultivó en diez países, que ordenados de mayor a menor producción son: Brasil, China, Pakistán, India, Estados Unidos, Australia, Côte d'Ivoire, Camerún y Turquía. Las cifras de algodón informadas incluyen la producción de las empresas más importantes del sector: *ABRAPA*, *BASF e3*, *Better Cotton Initiative (BCI)*, *Cleaner Cotton*, *Cotton made in Africa (CmiA)*, *Fairtrade*, *Fairtrade Organic*, *ISCC*, *myBMP*, *Organic*, *REEL Cotton* ([PFMM Report 2019](#)).

La **Figura 1.5** muestra en detalle los países productores de algodón en África. Los cinco principales países productores de algodón en África subsahariana por volumen en 2017/18 fueron Burkina Faso, Côte d'Ivoire, Camerún, Zambia y Mozambique. La empresa *CmiA* certificó el 37% de la producción total de algodón en África en 2017/18 ([PFMM Report 2019](#)). Las Figuras 1.4 y 1.5 no incluyen el algodón reciclado.

La **Figura 1.6** muestra la distribución de granjas productoras de lana de oveja certificadas por la *Responsible Wool Standard (RWS)* en 2018 alrededor del mundo. La RWS asegura el bienestar de los animales (sin mulas y un concepto más amplio de bienestar animal basado en las Cinco Libertades de los animales) y las mejores prácticas en el manejo y protección de las tierras de pastoreo de ovejas. La lana responsable de oveja se produjo en 278 granjas en 6 países en 2018. Los principales países productores de lana responsable de oveja en 2018 fueron Sudáfrica, Uruguay, Argentina y Australia ([PFMM Report 2019](#)).

BLOQUE I: Industria Textil

TOP 10 COUNTRIES

by volume of preferred cotton, together producing >95 percent of all preferred cotton:

- Brazil - 2 million mt
- China - 1.2 million mt
- Pakistan - 702,853 mt
- India - 682,555 mt
- USA - 273,940 mt
- Burkina Faso - 259,073 mt
- Australia - 229,281 mt
- Côte d'Ivoire - 140,879 mt
- Cameroon - 106,880 mt
- Turkey - 52,652 mt

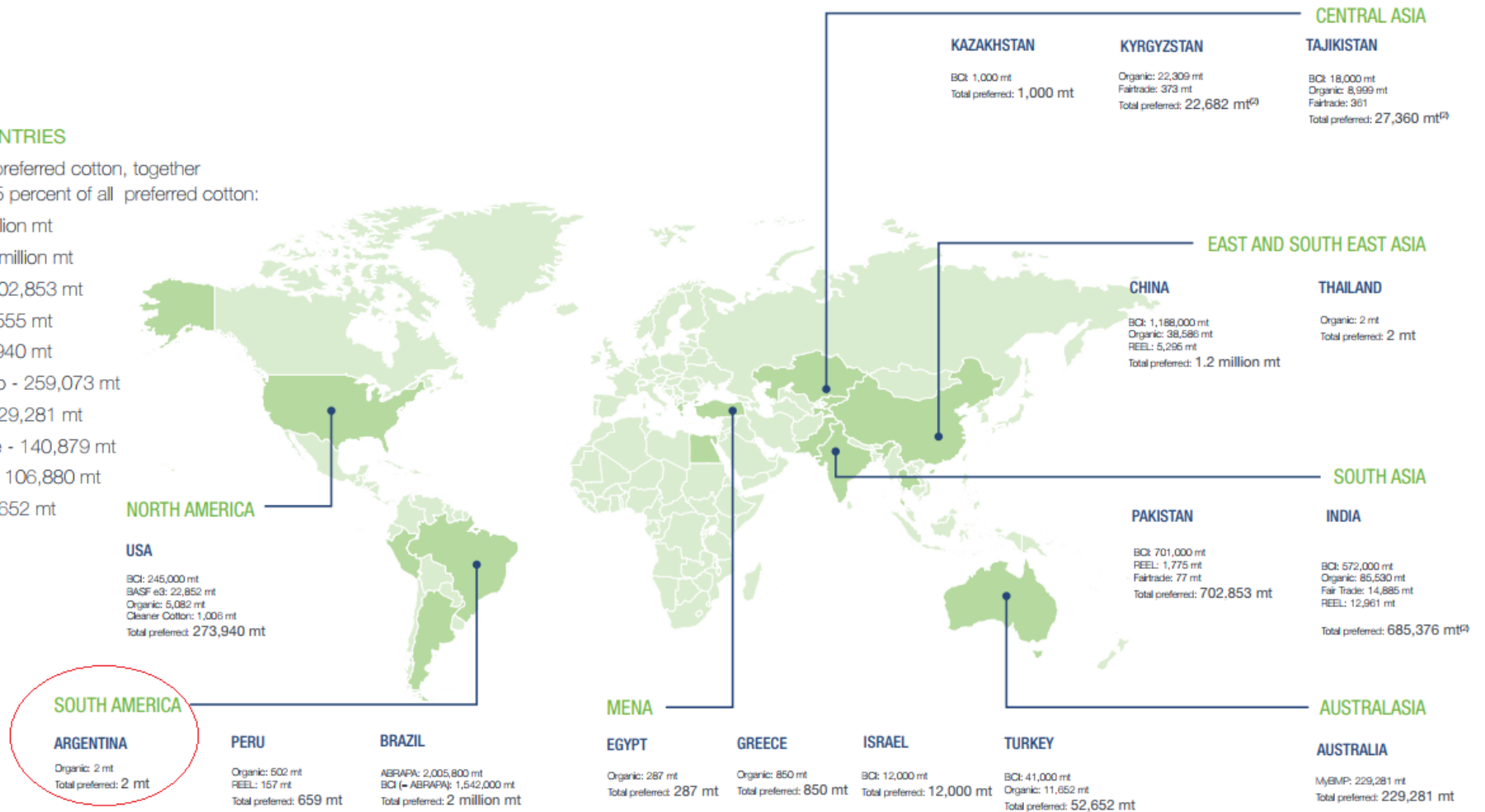


Figura 1.4: Principales países productores de algodón alrededor del mundo en 2017/2018 (PFMM Report 2019).

BLOQUE I: Industria Textil

Preferred Cotton Directory: Spotlight on Sub-Saharan Africa⁽¹⁾

TOP 5 SUB-SAHARAN COUNTRIES

by volume of preferred cotton:

- Burkina Faso - 259,073 mt
- Côte d'Ivoire - 140,879 mt
- Cameroon - 106,880 mt
- Zambia - 34,370 mt
- Mozambique - 27,420 mt

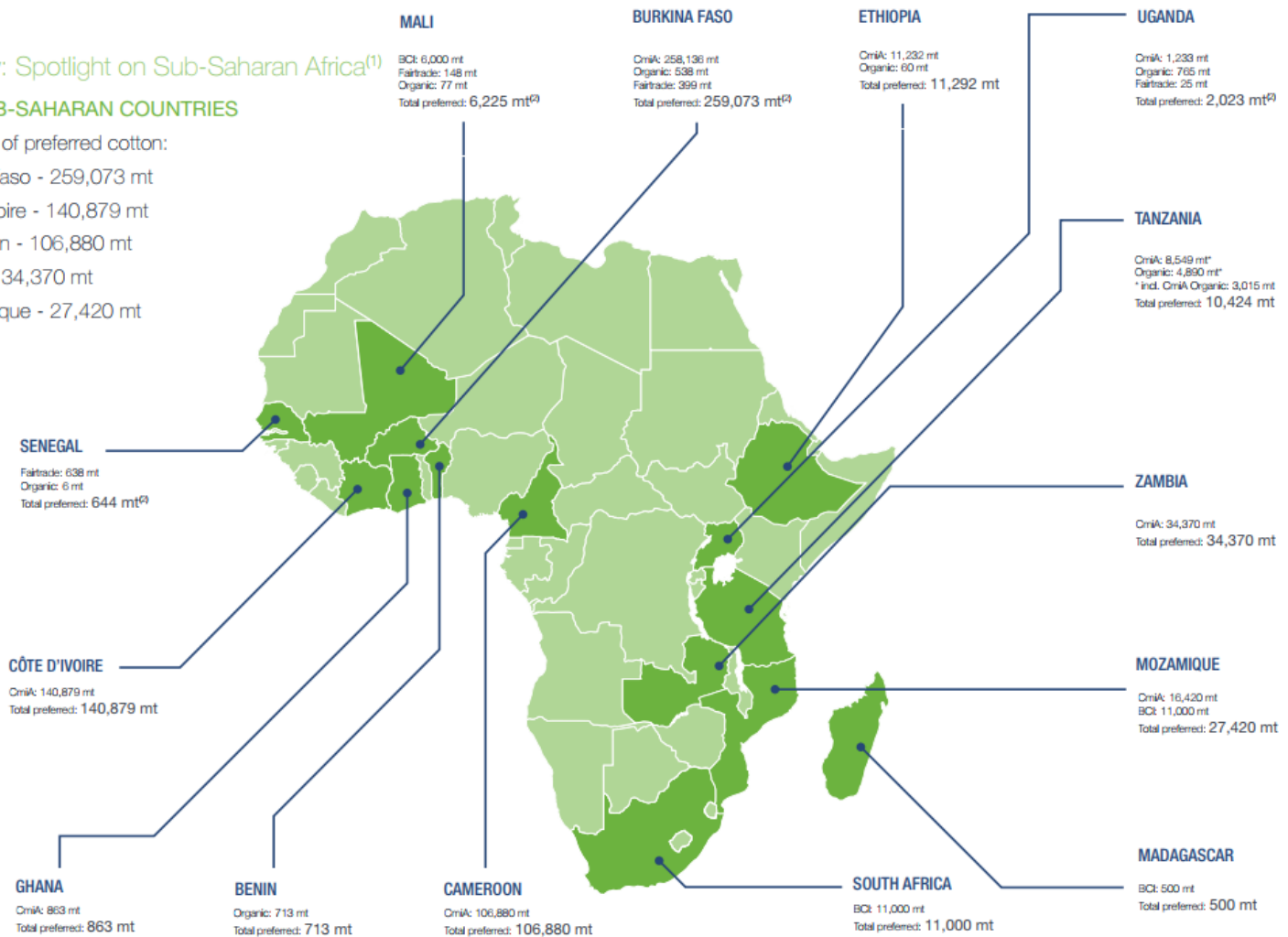


Figura 1.5: Principales países productores de algodón en África subsahariana en 2017/2018 (PFMM Report 2019).

BLOQUE I: Industria Textil

RWS Certified Farms

- South Africa: 133
- Uruguay: 69
- Argentina: 39
- Australia: 31
- New Zealand: 5⁽¹⁾
- USA: 1

Total: 278⁽¹⁾



Figura 1.6: Granjas productoras de lana de oveja certificadas por la RWS en 2018 (PFMM Report 2019).

1.5 Contexto Nacional

La industria textil en el país, desde sus comienzos, ha evolucionado sorteando obstáculos, propios de cada época. El desarrollo se inició a fines del siglo XIX, y a partir de aquí, la oferta se fue diversificando con la instalación de nuevas plantas. Su participación en el PBI, fue creciendo, así como también la cantidad de mano de obra empleada.

Dependiendo de los distintos períodos y modelos económicos de la historia, se tomaron decisiones contradictorias: se protegió la industria nacional, la entrada de productos y capitales extranjeros y la exportación de productos; aunque siempre se tuvo dependencia del exterior por la incapacidad de Argentina para fabricar equipos productivos (Informe IDITS, 2006).

La cadena de la industria textil-indumentaria argentina incluye varios sectores: el primario, la industria textil propiamente dicha, la industria indumentaria y la comercialización final. Puntualmente, se pueden reconocer hasta ocho subsectores, desde la materia prima hasta el consumidor final, cada uno con distinta participación en el precio del producto final (Figura 1.7) (Arroyo Marioli & Domínguez, 2014).

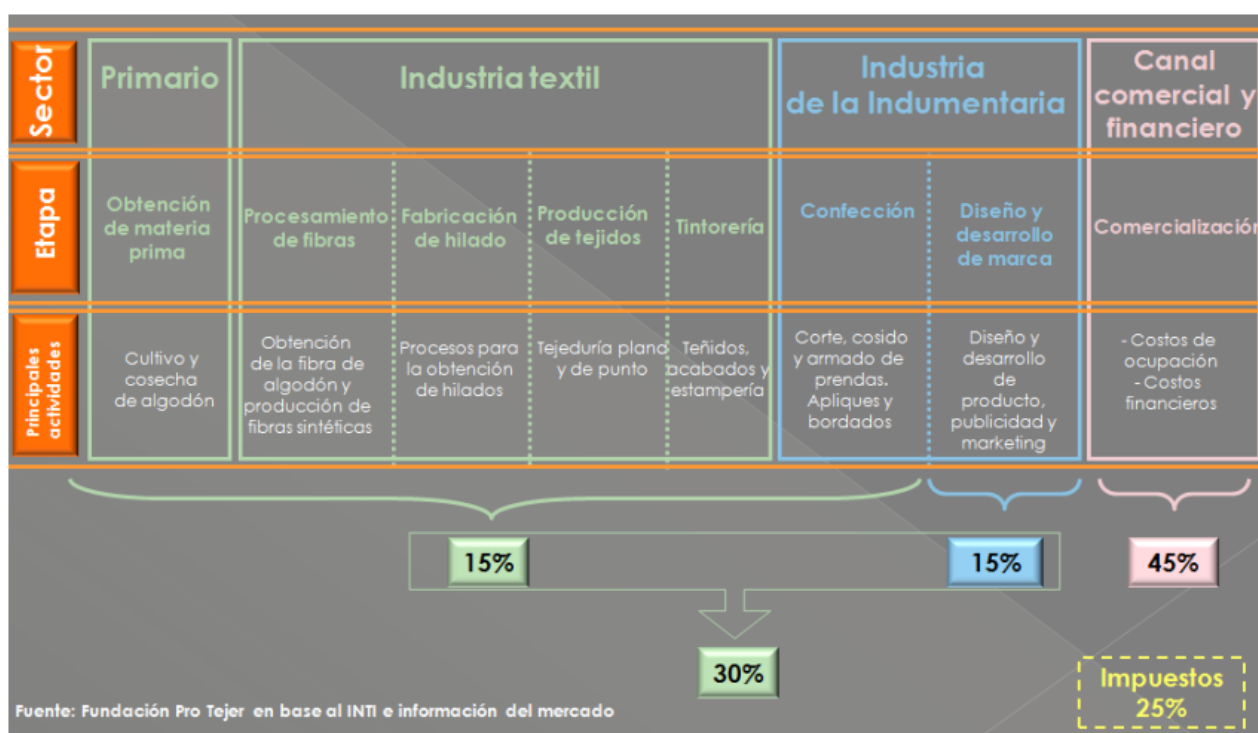


Figura 1.7: Sectores de la industria textil-indumentaria argentina y su participación en el precio del producto final (Arroyo Marioli & Domínguez, 2014).

Se observa que apenas el 15% del total del precio final de una prenda de vestir vendida en el mercado interno argentino está conformado por los costos de la industria textil y las materias primas (que son bienes transables³, que bien podrían ser importados o exportados), conformándose así una proporción del precio final de más del 60% correspondiendo al diseño y la comercialización y un 25% a los impuestos. Es decir, las últimas etapas de la cadena productiva y comercialización son las que

³ Los bienes transables son aquellos con los cuales se puede comerciar a nivel nacional e internacional. En cambio, los bienes no transables solo pueden consumirse en la economía en la que se producen; ya sea por costos de transporte o por barreras a la entrada y salida de éstos.

mayor valor le agregan al producto final y por ende obtienen el mayor porcentaje del precio (Arroyo Marioli & Domínguez, 2014).

Todos los eslabones de la cadena presentan algún grado de desarrollo en nuestro país, pero difieren en cuanto a su competitividad y vulnerabilidad externa. Analizando cada eslabón dentro de la cadena, el sector primario (producción primaria de algodón y fibra de algodón) es el más competitivo, dado que tiene una mayor participación relativa al resto de los eslabones de la cadena en las exportaciones y una participación relativamente baja en las importaciones (Arroyo Marioli & Domínguez, 2014).

El Boletín Económico de la cadena de valor textil y confecciones en Argentina provisto por la Fundación Protejer resume los datos actualizados hasta febrero del 2019 (debido al contexto de la pandemia COVID-19 no se dispone de datos del sector durante 2020) del **nivel de actividad** de la producción de textiles (fibras de uso textil, hilados de algodón, tejidos y acabado y otros productos textiles), prendas de vestir, cuero y calzado. También muestra los datos en cuanto a las **importaciones** y **exportaciones** de productos textiles.

1.5.1 Nivel de Actividad

La **Tabla 1.2** resume la variación del nivel de actividad, en porcentaje, de las distintas ramas industriales del sector textil-indumentaria en febrero del 2019 respecto al mismo mes del año 2018 y acumulado del año respecto a igual acumulado del 2018.

Tabla 1.2: Porcentaje de variación interanual del nivel de actividad por ramas industriales en febrero de 2019 (adaptado de Fundación Protejer, 2019).

Rama industrial	% Variación interanual del nivel de actividad	
	Febrero 2019 respecto al mismo mes del año 2018	Febrero 2019 acumulado del año respecto a igual acumulado del año 2018
Fibras de uso textil	Aumento del 33,7 %	Aumento del 29,4 %
Hilados de algodón	Disminución del 6,8%	Disminución del 30,9%
Tejidos y acabado	Disminución del 9,7%	Disminución del 14,0%
Otros productos textiles	Disminución del 11,4%	Disminución del 18,2%
Subtotal: productos textiles	Disminución del 9,0%	Disminución del 18,7%
Prendas de vestir	Disminución del 7,9%	Disminución del 10,9%
Curtido y artículos de cuero	Aumento del 4,6%	Aumento del 6,1%
Calzado y sus partes	Disminución del 3,1%	Disminución del 3,4%
Subtotal: prendas de vestir, cuero y calzado	Disminución del 5,3%	Disminución del 7,2%
Total	Disminución del 6,4%	Disminución del 10,7%

La actividad del conjunto de los rubros agrupados dentro de la producción de textiles y de prendas de vestir reflejó una caída acumulada de 10,7% al mes de febrero de 2019, respecto del mismo periodo del año 2018. Dentro del grupo, los productos textiles fueron los que registraron la mayor caída de la actividad, con una reducción acumulada del 18,7% de su nivel de actividad a febrero de 2019, respecto del mismo periodo del año anterior. Finalmente, la fabricación de prendas de vestir también redujo su actividad con una caída de 10,9% para esta comparación. Consecuencia de la menor demanda interna de indumentaria en general, ropa de trabajo, ropa interior, medias, suéteres y otros artículos de punto (Fundación Protejer, 2019).

Como ya se mencionó, dado que los datos son del año 2019, previos a la pandemia COVID-19, actualmente pudieron haber cambiado significativamente y es de esperar una fuerte caída del sector (lo mismo para los datos de importaciones y exportaciones del 2019).

1.5.2 Importaciones

La **Tabla 1.3** resume las importaciones totales de productos textiles en millones de dólares y miles de toneladas, en febrero del 2019 y compara junto a la variación porcentual con las del mismo período del año 2018 (acumuladas y en comparación interanual).

Tabla 1.3: Importaciones totales de productos textiles, en millones de dólares y miles de toneladas, acumuladas y no acumuladas al mes de febrero 2019 respecto a febrero de 2018 junto con la variación porcentual (adaptado de [Fundación Protejer, 2019](#)).

	Importaciones totales de productos textiles			
	Millones de dólares	Variación %	Miles de toneladas	Variación %
Acumulado al mes de febrero del año 2019	199	Disminución del 35,7%	31	Disminución del 40,1%
Acumulado al mes de febrero del año 2018	309		52	
Febrero 2019	93	Disminución del 34,1%	15	Disminución del 35,9%
Febrero 2018	141		24	

Las importaciones de productos textiles acumuladas al mes de febrero del año 2019 fueron un 35,7% (en dólares) y 40,1% (en kilos) inferiores a las del mismo periodo del año 2018. Las importaciones disminuyeron un 35,9% en toneladas y un 34,1% en dólares durante el mes de febrero en la comparación interanual.

Las **Figuras 1.8** y **1.9** muestran la evolución mensual de las importaciones totales de productos textiles desde marzo del 2018 hasta febrero del 2019, en miles de toneladas y millones de dólares respectivamente.

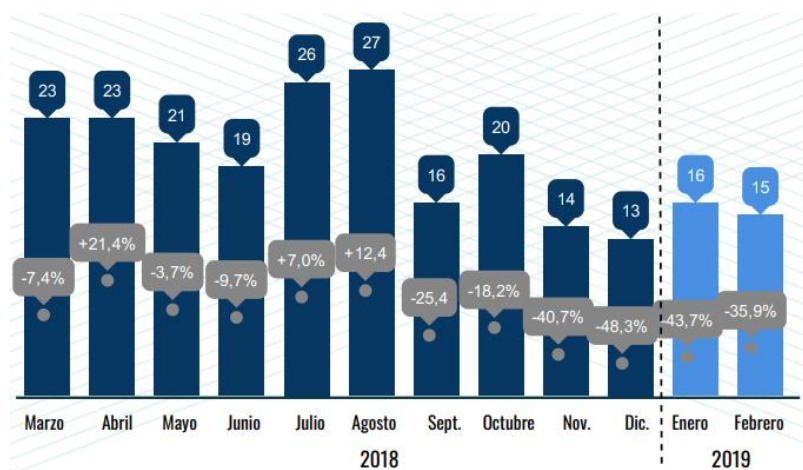


Figura 1.8: Evolución mensual de las importaciones totales de productos textiles en miles de toneladas y variación interanual, desde marzo del 2018 hasta febrero del 2019 ([Fundación Protejer, 2019](#)).

BLOQUE I: Industria Textil

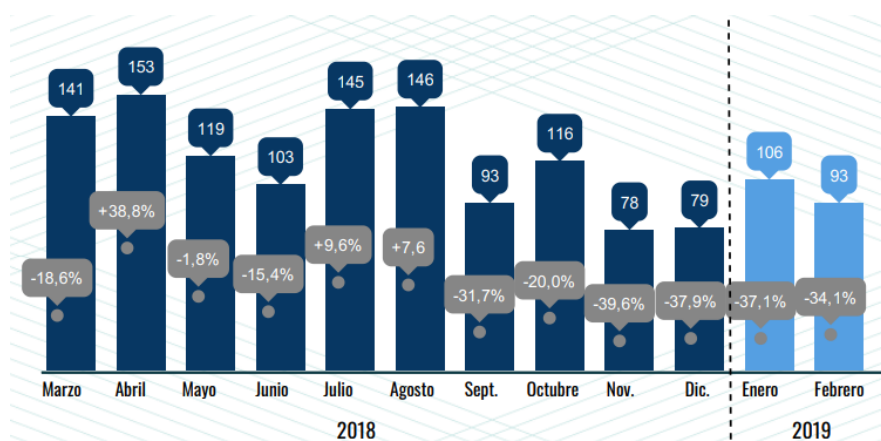


Figura 1.9: Evolución mensual de las importaciones totales de productos textiles en millones de dólares y variación interanual, desde marzo del 2018 hasta febrero del 2019 (Fundación Protejer, 2019).

En la comparación mensual, se observa un descenso de la cantidad (expresada en miles de toneladas) y de los insumos (expresados en dólares US\$) importados a partir del mes de septiembre 2018 respecto de meses anteriores, que se mantiene en febrero de 2019 con una caída en las importaciones de un 35,9% en toneladas y un 34,1% en dólares en forma interanual. Éste fenómeno que se mantuvo los meses subsiguientes del año, se debe en gran parte a la contracción del mercado local y la inestabilidad de los últimos meses que hubo de la moneda local respecto al dólar.

La **Tabla 1.4** muestra la evolución de las importaciones de productos textiles por rubro, en miles de toneladas y millones de dólares desde enero del año 2015 hasta el mismo período del año 2019.

Tabla 1.4: Evolución de las importaciones de productos textiles por rubro, desde enero del 2015 hasta enero-febrero del año 2019. En rojo se representan disminuciones porcentuales y en verde aumentos porcentuales (adaptado de Fundación Protejer, 2019).

Montos importados	Millones de dólares	Variación % interanual vs. mismo período				Miles de toneladas	Variación % interanual vs. mismo período			
		Año 2018	Año 2017	Año 2016	Año 2015		Año 2018	Año 2017	Año 2016	Año 2015
Rubro	Enero-febrero 2019	Año 2018	Año 2017	Año 2016	Año 2015	Enero-febrero 2019	Año 2018	Año 2017	Año 2016	Año 2015
Materia Prima	8	31,2	7,0	31,1	49,2	4	28,2	8,7	29,3	30,9
Hilados	18	51,3	26,8	53,0	46,2	6	52,4	31,1	53,1	39,1
Tejidos planos	28	37,6	38,6	38,9	29,8	5	36,2	33,8	19,9	2,1
Tejidos de punto	16	60,5	47,6	40,0	54,4	4	56,8	39,6	29,3	41,9
Otros	35	23,8	4,1	3,9	11,4	7	25,9	1,2	3,0	0,6
Prendas	82	27,1	12,3	41,3	95,3	4	28,7	22,7	79,1	129,1
Confecciones	12	28,8	7,8	17,3	20,3	2	27,1	1,2	27,8	35,1
Total general	199	35,7	13,6	12,5	8,0	31	40,1	18,5	22,2	16,1

Todos los rubros sufrieron una disminución en sus cantidades durante el periodo enero-febrero de 2019 en la comparación interanual. Inclusive aquellos que se encuentran al final de la cadena, como las prendas de vestir y confecciones para el hogar, que mostraron importantes incrementos durante los meses de 2018. A pesar de esto, las importaciones de prendas de vestir y confecciones para el hogar continúan siendo significativamente mayores a las del mismo periodo de los años 2017, 2016 y 2015, dentro de un contexto de caída de la actividad de las empresas nacionales.

BLOQUE I: Industria Textil

El importante aumento de la importación de los rubros al final de la cadena, contrasta con la caída en las compras al exterior de insumos industriales. Como es el caso de las materias primas, hilados y tejidos.

La **Figura 1.10** muestra gráficos de torta con la participación porcentual por país en las importaciones totales de productos textiles en enero-febrero del 2019.

Como se puede ver, a nivel de países, China, Brasil e India, en ese orden, son los tres países más importantes en cuanto a la participación en las importaciones concentrando en conjunto un 72,7% en toneladas y un 67,1% en dólares (China por si sola concentró el 47,2% de las compras en dólares y el 46,8% en toneladas, seguido de Brasil con un 14,5% en dólares y 16,4% en toneladas, seguido por India con un 5,4% en dólares y 9,5% en toneladas). Luego siguen Corea (1,2% en dólares y 2,9% en toneladas); Indonesia (2,1% en dólares y 2,9% en toneladas); y Vietnam (3,3% en dólares y 2,2% en toneladas).

Si se comparan estos datos en kilos y dólares contra el mismo período del año 2018 se puede observar que las compras provenientes de todos los principales países disminuyeron. Para China, por ejemplo, el principal origen de las importaciones textiles, los ingresos durante el período de enero-febrero de 2019 disminuyeron un 38,8% en toneladas y un 35,9% en dólares contra el mismo periodo del año 2018.

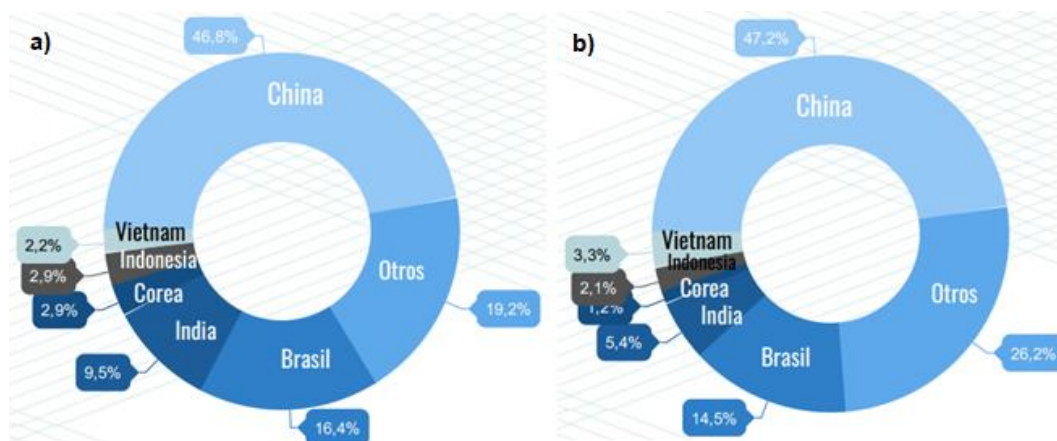


Figura 1.10: Participación porcentual por país en las importaciones totales de productos textiles en enero-febrero del 2019, en **a)** toneladas y **b)** en dólares (Fundación Protejer, 2019).

La Cámara Industrial Argentina de la Indumentaria (CIAI) tiene publicados datos más actuales sobre las importaciones de prendas de vestir, tanto del período completo del año 2020 como del período enero-febrero 2021 (**Tabla 1.5**).

BLOQUE I: Industria Textil

Tabla 1.5: Evolución de las importaciones de prendas de vestir, en U\$S CIF⁴ y kilos, en el año 2020 y años anteriores, así como en el período enero-febrero de 2021 y mismo período en años anteriores (Informe Importaciones CIAI 2020-2021).

Período	Valor U\$S CIF	Cantidad en kg	Precio U\$S CIF por kg
Año 2018	509.609.375	22.917.015	22,24
Año 2019	359.869.185	16.592.606	21,69
Año 2020	233.694.044	11.467.346	20,38
Enero-febrero 2019	81.502.097	3.764.082	21,65
Enero-febrero 2020	63.874.041	3.345.791	19,09
Enero-febrero 2021	23.623.116	1.094.100	21,59

La variación porcentual del año 2020 respecto al año 2019 muestra una disminución del 35,06% en valor U\$S CIF, una disminución del 30,89% en kg y una disminución del 6,04% en el precio U\$S CIF por kg. Comparando el período enero-febrero 2021 respecto al mismo período del año 2020 se observa una disminución del 63,02% en valor U\$S CIF, una disminución del 67,30% en kg y un aumento del 13,10% en el precio U\$S CIF por kg.

Estas caídas se deben en gran parte a la situación económica del país, con un incremento del control sobre el comercio exterior en determinados rubros (principalmente bienes finales), con el objetivo adicional de favorecer la producción nacional. Además de la inflación y la caída del poder adquisitivo que lleva a una retracción del consumo, y a la situación de pandemia del COVID-19 que afectó fuertemente a las PyMEs del sector.

En la **Figura 1.11** se muestran los principales orígenes de importación de prendas de vestir, durante el período enero-febrero 2021.

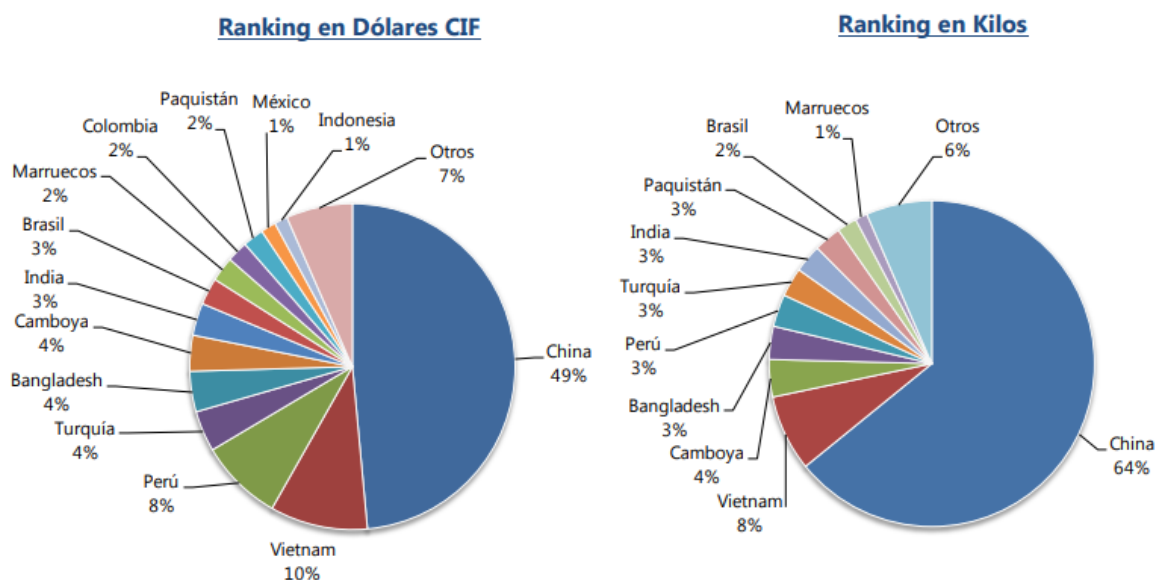


Figura 1.11: Principales orígenes de importación de prendas de vestir durante el período de enero-febrero de 2021, a la izquierda la participación porcentual en dólares y a la derecha en kilos (Informe Importaciones CIAI Enero-Febrero 2021).

⁴ El valor **CIF** es el valor real de las mercancías durante el despacho aduanero, el cual abarca tres conceptos: costo de las mercancías en el país de origen, costo del seguro y costo del flete hasta el puerto de destino. Como su nombre lo indica, este valor está relacionado con el uso del Incoterm CIF (*Cost, Insurance and Freight* en inglés). El término comercial CIF se utiliza exclusivamente para el transporte marítimo y fluvial.

El principal origen de importación para el primer bimestre fue para China con el 49% del valor importado y el 64% de la cantidad en kg. Vietnam se ubicó en segundo lugar con el 10% de los dólares y 8% en cantidad y Perú tercero en el ranking en dólares con el 8% (no así en cantidad).

Entre los principales rubros importados durante el primer bimestre del año se posicionaron en los primeros lugares del ranking los abrigos (19,6%), pantalones (15%) y sweaters (15%). El registro completo de estadísticas puede consultarse en el informe sectorial de la CIAI.

Según el informe de Importaciones de CIAI se estima que el nivel de importaciones en marzo continúe por debajo de los niveles de 2020, dado el objetivo del gobierno de favorecer la producción nacional y administrar la salida de divisas. En abril y mayo la comparación interanual muy probablemente arrojará una variación positiva, debido a que se confrontará con meses de 2020 donde hubo una fuerte contracción producto de la etapa más restrictiva del aislamiento social, preventivo y obligatorio generado por la pandemia.

1.5.3 Exportaciones

La **Tabla 1.6** resume las exportaciones totales de productos textiles (excluyendo las materias primas) en toneladas y miles de dólares, en enero-febrero del 2019 y compara junto a la variación porcentual con las del mismo período del año 2018 (acumuladas y en comparación interanual).

Tabla 1.6: Exportaciones totales de productos textiles (excluyendo las materias primas), en toneladas y miles de dólares, acumuladas y no acumuladas al mes de febrero 2019 respecto a febrero de 2018 junto con la variación porcentual (adaptado de [Fundación Protejer, 2019](#)).

	Exportaciones totales de productos textiles (excluyendo las materias primas)			
	Miles de dólares	Variación %	Toneladas	Variación %
Acumulado al mes de febrero del año 2019	7940	Disminución del 61,1%	1285	Disminución del 74,3%
Acumulado al mes de febrero del año 2018	20416		5000	
Febrero 2019	1107	Disminución del 46,2%	2335	Disminución del 52,6%
Febrero 2018	5383		10000	

Las exportaciones de productos textiles (excluyendo las materias primas) disminuyeron un 74,3% en toneladas y un 61,1% en dólares durante el periodo enero-febrero del año 2019 respecto del mismo periodo del año 2018. Las exportaciones de productos textiles del mes de febrero 2019 (excluyendo las materias primas) disminuyeron un 52,6% en toneladas y un 46,2% en dólares, contra el mes de febrero de 2018.

La **Tabla 1.7** muestra la evolución de las exportaciones de productos textiles por rubro, en toneladas y miles de dólares desde enero del año 2015 hasta el mismo período del año 2019.

Tabla 1.7: Evolución de las exportaciones de productos textiles por rubro, desde enero del 2015 hasta enero-febrero del año 2019. En rojo se representan **disminuciones** porcentuales y en verde **aumentos** porcentuales (adaptado de [Fundación Protejer, 2019](#)).

Montos exportados	Miles de dólares	Variación % interanual vs. mismo período				Toneladas	Variación % interanual vs. mismo período			
		Año 2018	Año 2017	Año 2016	Año 2015		Año 2018	Año 2017	Año 2016	Año 2015
Rubro	Enero-febrero 2019					Enero-febrero 2019				
Materia Prima	57483	11,8	20,4	42,8	56,3	14953	48,9	6,2	13,9	13,8
Hilados	345	95,5	95,4	89,7	94,8	100	96,2	96,0	91,0	95,5
Tejidos planos	65	64,6	78,4	81,2	92,8	17	25,9	59,1	73,2	86,8
Tejidos de punto	0	100	100	100	100	0	100	100	100	100
Otros	3049	60,6	67,1	65,1	74,9	998	53,2	62,0	54,9	63,2
Prendas	3735	2,3	6,8	17,3	52,2	86	6,9	3,8	3,6	31,2
Confecciones	745	13,2	23,3	54,5	51,5	85	21,1	5,3	52,4	29,8
Total general	65422	8,9	6,7	8,9	2,5	16238	7,9	16,5	3,9	12,6
Total general sin materia prima	7940	61,1	64,5	59,9	73,8	1285	74,3	76,0	65,9	76,4

Analizando las exportaciones de productos textiles desde enero-febrero del año 2015 al mismo periodo del año 2019, se observa que únicamente han aumentado las ventas al exterior de materias primas, mientras que el resto de los rubros con valor agregado han reducido sus ventas al exterior drásticamente. Las exportaciones de tejidos de punto en 2018 en miles de dólares fueron 362 y en toneladas 39, en 2019 se redujeron a 0 (reducción del 100%). Las exportaciones totales sin contar las materias primas se han reducido un 74,3% y 61,1% en toneladas y dólares respectivamente en la comparación con el año anterior. Sin embargo, las exportaciones de confecciones para el hogar aumentaron (+13,2% en dólares y +21,1% en toneladas) durante el periodo enero-febrero 2019 y en la comparación interanual.

Al igual que con las importaciones, la Cámara Industrial Argentina de la Indumentaria (CIAI) tiene publicados datos más actuales sobre las exportaciones de prendas de vestir, tanto del período completo del año 2020 como del período enero-febrero 2021 (**Tabla 1.8**).

Tabla 1.8: Evolución de las exportaciones de prendas de vestir, en U\$S FOB⁵ y kilos, en el año 2020 y años anteriores, así como en el período enero-febrero de 2021 y mismo período en años anteriores ([Informe Exportaciones CIAI 2020-2021](#)).

Período	Valor U\$S FOB	Cantidad en kg	Precio U\$S FOB por kg
Año 2018	21.309.523	519.449	41,02
Año 2019	23.487.594	615.330	38,17
Año 2020	17.044.349	559.254	30,48
Enero-febrero 2019	3.735.102	86.195	43,33
Enero-febrero 2020	2.985.863	76.452	39,06
Enero-febrero 2021	3.116.233	79.450	39,22

La variación porcentual del año 2020 respecto al año 2019 muestra una disminución del 27,43% en valor U\$S FOB, una disminución del 9,11% en kg y una disminución del 20,16% en el precio U\$S

⁵ El **valor FOB** es el valor de la mercancía puesta a bordo de un transporte marítimo, el cual abarca tres conceptos: costo de la mercancía en el país de origen, transporte de los bienes y derechos de exportación. Como su nombre lo indica, este valor está relacionado con el uso del Incoterm FOB. El incoterm (términos internacionales de comercio) FOB corresponde a las iniciales de la frase en inglés 'Free on board' que en español significa 'Libre a bordo', y se utiliza exclusivamente para transporte marítimo o fluvial.

BLOQUE I: Industria Textil

FOB por kg. Comparando el período enero-febrero 2021 respecto al mismo período del año 2020 se observa un aumento del 4,37% en valor U\$S FOB, un aumento del 3,92% en kg y un aumento del 0,43% en el precio U\$S FOB por kg.

En la **Figura 1.12** se muestran los principales destinos de las exportaciones de prendas de vestir, durante el período enero-febrero 2021.

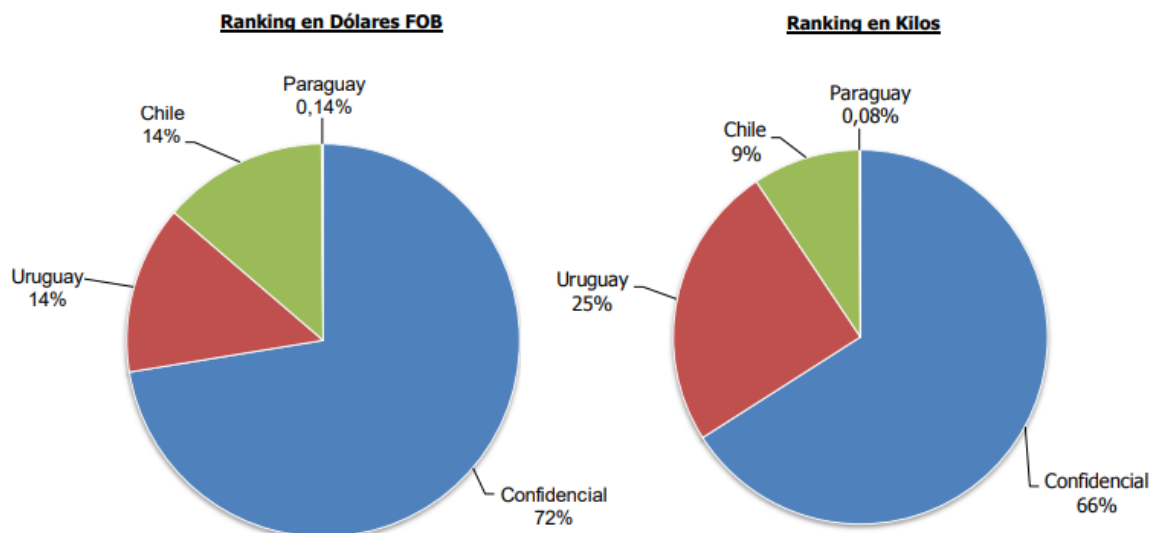


Figura 1.12: Principales destinos de las exportaciones de prendas de vestir durante el período de enero-febrero de 2021, a la izquierda la participación porcentual en dólares y a la derecha en kilos ([Informe Exportaciones CIAI Enero-Febrero 2021](#)).

Cabe destacar que gran porcentaje de los destinos de exportación figura bajo la etiqueta "Confidencial" lo que dificulta un análisis más preciso y obstaculiza el seguimiento del comercio.

En términos de grandes rubros para el primer bimestre las camisas de hombre representaron el 25% del total exportado, calzas y medias el 18,6%, los pantalones el 16,8% y los sweaters el 9,5%. El registro completo de estadísticas puede consultarse en el informe sectorial de la CIAI.

Latinoamérica, principal destino de las exportaciones argentinas de indumentaria, ha sido duramente golpeada por la pandemia del COVID-19 en 2020 y, actualmente, varios países están registrando serias dificultades frente al elevado nivel de contagios de COVID-19.

1.6 Colorantes industriales

1.6.1 Definiciones

Colorante

Un colorante puede definirse como una sustancia capaz de impartir su color a un sustrato determinado (Gürses et al., 2016). Si el sustrato es sólido, pueden colorearlo adhiriéndose a su superficie mediante algún tipo de fuerza de diversa naturaleza, como adsorción física, formación de enlace covalente, retención mecánica entre otras. Si el sustrato es un fluido pueden colorearlo formando una solución con el mismo, por ejemplo. El color de los colorantes depende de su capacidad para absorber la luz en el rango visible de radiación electromagnética (400–700 nm) (Bafana et al., 2011).

Los colorantes pueden dividirse en dos tipos: tintes y pigmentos. Los tintes son orgánicos mientras que los pigmentos pueden ser orgánicos o inorgánicos. Se puede distinguir un tercer grupo denominado lacas que se separa de los pigmentos por su proceso de formación. La **Figura 1.13** muestra la proporción porcentual de los colorantes.

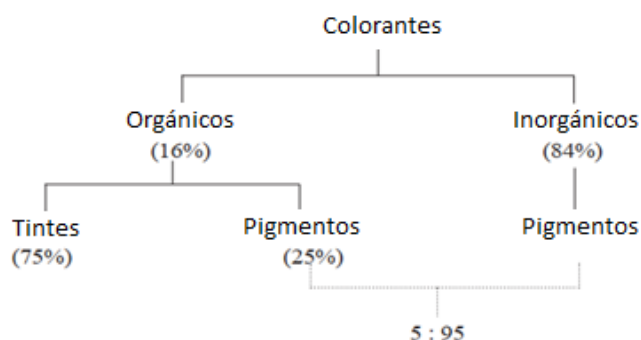


Figura 1.13: Proporción de colorantes de clases orgánicas e inorgánicas (adaptado de Chakraborty, 2015).

Tintes y pigmentos

Un tinte debe ser soluble en el medio de aplicación, generalmente agua, en algún punto durante el proceso de coloración. Por otro lado, los pigmentos son los colorantes compuestos por partículas que son insolubles en el medio de aplicación. Es decir, la diferencia entre ambos es que los tintes son solubles en el sustrato (ya sea agua y/o un solvente orgánico) y, por tanto, se dispersan a nivel molecular, mientras que los pigmentos son insolubles y se dispersan como partículas.

Los pigmentos son partículas sólidas orgánicas o inorgánicas, coloreadas, incoloras o fluorescentes finamente divididas que normalmente son insolubles en el vehículo o medio en el que están incorporados y esencialmente no se ven afectados químicamente por el mismo. Alteran la apariencia por absorción selectiva y/o dispersión de luz. A diferencia de los tintes, cuyas propiedades de color se definen casi exclusivamente por su estructura química, las propiedades de los pigmentos también dependen de las características físicas de sus partículas (tamaño y forma).

Los tintes, por otro lado, son sustancias orgánicas coloreadas que son solubles o se disuelven durante el proceso de aplicación e imparten color por absorción selectiva de la luz (Gürses et al., 2016).

Lacas

Los pigmentos formados en fibra *in situ* se conocen como lacas. La diferencia básica entre un pigmento y una laca es que el pigmento se aplica sobre textiles junto con un aglutinante sintético

para retenerlo firmemente en la superficie de la fibra mediante la reacción entre el aglutinante transparente y la fibra, quedando el pigmento atrapado entre fibra y aglutinante. La solidez⁶ de los textiles coloreados depende de la vida útil del aglutinante. Por el contrario, las lacas se forman cuando dos productos químicos se aplican simultáneamente o por separado sobre la fibra y el pigmento se forma mediante la reacción de estos dos productos químicos *in situ* quedando atrapado dentro de la fibra, desarrollando una solidez adecuada sin necesidad de aplicar aglutinante para la fijación (Chakraborty, 2015).

1.6.2 La Química del Color

La teoría que relaciona el color de un tinte con su composición química fue tema de investigación desde hace mucho tiempo. El primer intento real de interpretar el color de los tintes en términos de su composición molecular fue realizado por **Witt** en 1876. Esta primer teoría proporcionó una base para comprender la relación entre el color y la estructura de la molécula. Para entonces, la química estructural había progresado a una etapa en la que los grupos funcionales se entendían bien, y Witt había imaginado una molécula de tinte formada a partir de tres componentes: uno o más anillos de benceno fusionados unidos a los grupos insaturados llamados cromóforos (por ejemplo, $-N=N-$, $-NO_2$, $-C=O$) y grupos básicos llamados auxocromos (por ejemplo, grupos NH_2 , OH). Ambos son responsables del color. La teoría de Witt fue ampliada por Dilthey y Wizinger en 1927 quienes señalaron que un cromóforo suele ser un grupo captador de electrones, mientras que un auxocromo es normalmente un grupo donador de electrones y los dos están unidos a través de un sistema conjugado (Gürses et al., 2016).

En términos simples, se puede considerar que las moléculas de colorante orgánico contenían tres componentes principales: el cromógeno, cromóforo y auxocromo.

1. **El cromógeno** es un compuesto químico coloreado o que se puede colorear mediante la unión de un sustituyente adecuado. El cromóforo y los auxocromos forman parte del cromógeno.
2. Un grupo covalente insaturado responsable de la absorción en la región visible o UV se lo conoce como **cromóforo**. Por ejemplo, $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C\equiv N$, $N=N$, NO_2 , etc. Se dice que el cromóforo es un grupo químico responsable de la aparición de color en los compuestos (el cromógeno) donde se ubica. Sin embargo, el cromóforo por sí mismo no es capaz de determinar un color y tono en particular y puede o no impartir color a un compuesto dependiendo de si absorbe (el cromóforo) radiación en la región visible o UV dado que, para que un compuesto aparezca coloreado debe absorber luz en la región visible (400-800nm). A veces, los colorantes también se clasifican según su cromóforo principal (por ejemplo, los colorantes azoicos contienen el cromóforo $-N=N-$).
3. Un grupo covalente saturado que, cuando se une a un cromóforo, cambia tanto la longitud de onda (λ) como la intensidad del máximo de absorción ($\epsilon_{m\acute{a}x}$) se conoce como **auxocromo**, por ejemplo, NH_2 , OH , SH , halógenos, etc. Los auxocromos generalmente aumentan el valor de $\lambda_{m\acute{a}x}$ y $\epsilon_{m\acute{a}x}$ al extender la conjugación a través de la resonancia (Gürses et al., 2016). Este desplazamiento hacia longitudes de onda más largas se llama desplazamiento batocrómico

⁶ La **solidez del color**, o “*color fastness*” en inglés, puede definirse como la resistencia de un tinte a la eliminación o destrucción, en otras palabras, es la resistencia al cambio de color, decoloración o capacidad de mantener el color original bajo la influencia de factores externos como pueden ser lavados repetidos o exposición a la luz (Gürses et al., 2016; Christie, 2007).

o hacia el rojo (Skoog et al., 2008). Es decir, el auxocromo es un grupo sustituyente que se encuentra en un cromógeno y que influye en su capacidad de absorción de la radiación en el rango del visible y por ende en su color. Un auxocromo en sí mismo no muestra absorción por encima de los 200 nm y en realidad, la combinación de cromóforo y auxocromo se comporta como un nuevo cromóforo que tiene diferentes valores de $\lambda_{\text{máx}}$ y $\epsilon_{\text{máx}}$ (Gürses et al., 2016).

La **Figura 1.14** es un ejemplo que muestra estos tres componentes para el tinte 4-hidroxiazobenceno (“Solvent Yellow 7”, CI 11800).

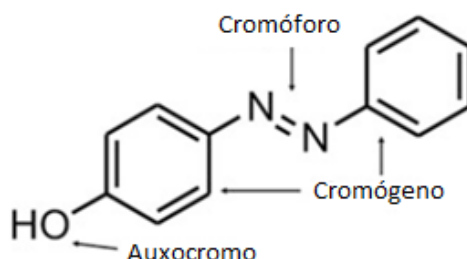


Figura 1.14: Los componentes: cromógeno, cromóforo y auxocromo en la molécula 4-hidroxiazobenceno (adaptado de Gürses et al., 2016).

Se puede decir entonces que los colorantes poseen color porque:

- absorben la luz en el espectro visible (400-700 nm),
- tienen al menos un cromóforo (grupo portador de color),
- tienen un sistema conjugado, es decir, una estructura con enlaces dobles y simples alternos, y
- exhiben resonancia de electrones, que es una fuerza estabilizadora en compuestos orgánicos.

Cuando falta alguna de estas características en la estructura molecular, el color se pierde. Además de los cromóforos, la mayoría de los tintes también contienen los ya mencionados grupos auxocromos (ayudantes del color), ejemplos de los cuales son ácidos carboxílicos, ácido sulfónico, grupos amino e hidroxilo. Si bien estos no son responsables de color, su presencia puede cambiar el color de un colorante y se utilizan con mayor frecuencia para influir en la solubilidad del tinte. También es importante señalar que el cromóforo debe ser parte de un sistema conjugado. Esto se ilustra a través de los ejemplos en la **Figura 1.15** donde se puede ver que la colocación de un grupo azo entre grupos metilo produce un compuesto incoloro, mientras que se obtiene un color amarillo anaranjado cuando el grupo azo se coloca entre anillos aromáticos (Gürses et al., 2016).

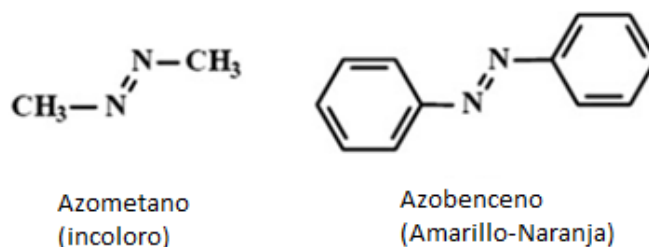


Figura 1.15: Relación del grupo cromóforo, conjugación y color (adaptado de Gürses et al., 2016).

La teoría de Witt era fácilmente aplicable a los tintes azo y antraquinona, pero no podía conciliarse fácilmente con los tintes catiónicos de trifenilmetano. Así, la **teoría propuesta por Armstrong y**

Nietzki planteó de manera bastante independiente una interpretación complementaria alternativa asociada con el origen del color. En esta teoría se sugirió que el color está asociado con la presencia de estructuras quinónicas (es decir, anillos bencénicos modificados y unidos a un residuo ciclohexadieno con dos dobles enlaces exocíclicos). Pero la teoría quinónica tampoco era suficiente para explicar las características colorantes de todos los compuestos y había moléculas incoloras con estructura quinónica.

La teoría de Witt y la de Armstrong son empíricas. Las teorías posteriores, que explican de manera plausible la relación entre el color y la estructura molecular, tienen una base teórica sobre el efecto de la luz en la molécula y nacieron a partir del avance en química teórica con el progreso de la **mecánica cuántica** a mediados de la década de 1920. Estas dos teorías modernas son: **la teoría del enlace de valencia (EV)** y **la teoría de orbitales moleculares (OM)**. Estas teorías cuánticas fundamentan el origen del color en la interacción de la radiación con la materia por medio de transiciones electrónicas. Establecen a los cromóforos como un grupo de átomos cuyos electrones pueden ser transferidos de un estado fundamental a un estado excitado por la absorción de radiación, produciendo así el color. Ambas teorías tienen sus limitaciones, pero se complementan existiendo situaciones en las cuales la predicción es más fiable por el método EV que con OM y viceversa. Un mejor marco teórico se describe en el **Anexo I**.

Aunque se han logrado enormes avances en el área de la predicción matemática del color, la teoría cualitativa del color y la composición sigue ocupando un lugar importante en términos de química de tintes (Gürses et al., 2016).

1.6.3 Clasificación

Los colorantes pueden ser clasificados de muchas maneras como, por ejemplo:

- A. Según su origen.
- B. Según su estructura química.
- C. Según su método o campo de aplicación.
- D. Según su naturaleza iónica.
- E. Según su solubilidad en agua.

A. Según su origen

Se los clasifica como naturales o sintéticos. Los colorantes naturales son aquellos extraídos de la naturaleza y pueden ser de dos tipos:

- Sustantivos o no mordientes, que producen tonos rápidos al hervir e incluyen nueces y líquenes.
- Mordientes, que requieren un producto químico adicional para hacer que los tonos no destiñan.

Los sintéticos son sintetizados artificialmente por varias reacciones químicas y la gran mayoría se producen por reacción con intermediarios. Estos intermediarios se sintetizan primero y se almacenan, ya que se utilizan principalmente como material de partida para producir varios colorantes. Los colorantes sintéticos no son fácilmente biodegradables con ciertas excepciones, como los colorantes reactivos que se autohidrolizan en agua (Chakraborty, 2015).

B. Según su estructura química

Las más importantes son (Gürses et al., 2016):

- **Azo** (son, con mucho, la clase de tinte más importante, ya que se informó que constituyen del 60 al 70% de todos los colorantes relacionados con la producción textil y el 70% de la producción anual mundial de tintes sintéticos, Benkhaya, 2020).
- **Antroquinona,**
- **Índigo,**
- **Ftalocianina,**
- **Azufrados,**
- **Nitro y Nitroso,** entre otras, como se muestra en la **Figura 1.16.**

Clase	Cromóforo	Clase	Cromóforo
Azo		Antraquinona	
Cianina		Triarilmetano	
Xanteno		Ftaleína	
Nitro		Colorantes trifenilmetano	
Quinona-imina		Nitroso	
Indigoide		Nitro	
Acridina		Diarilmetano	
Oxazina			

Figura 1.16: Clasificación de los colorantes según su grupo cromóforo (adaptado de Benkhaya, 2020).

C. Según su método o campo de aplicación

Según su método o campo de aplicación se pueden dividir en (Gürses et al., 2016):

- **Reactivos** (difieren de otra clase de tintes en que sus moléculas contienen uno o más grupos reactivos capaces de formar un enlace covalente con un grupo de fibras compatible (Gürses et al., 2016). Químicamente las mono y diclorotriazinas representan una gran parte, Chakraborty, 2015).
- **Dispersos** (dentro de los cuales más del 50 % son tintes azoicos dispersos, Benkhaya, 2020).

- **Ácidos** (como su nombre indica, son "ácidos", la molécula tiene uno o más grupos funcionales ácidos como $-\text{SO}_3\text{H}$ y $-\text{COOH}$, con grupos cromóforos azo, antraquinona, trifenilmetano, nitro y nitroso, [Benkhaya, 2020](#); [Gürses et al., 2016](#)).
- **Básicos** (estos tintes a menudo se denominan "tintes catiónicos" porque liberan cationes coloreados en solución acuosa, [Chakraborty, 2015](#)).
- **Directos** (los tintes azoicos aniónicos constituyen la mayor proporción de colorantes directos, [Benkhaya, 2020](#)) el resto son derivados de estilbena y tiazol, [Chakraborty, 2015](#)).
- **De tina** (la mayoría de los tintes de tina son químicamente índigo o antraquinona. Los tintes de tina son pigmentos insolubles en agua. Se les llama tintes porque la reducción química en solución alcalina convierte el pigmento en una forma soluble en agua de color blanco con sustentividad para el algodón, [Gürses et al., 2016](#)).
- **De complejo metálico y mordiente**⁷ (son derivados de colorantes ácidos; los colorantes ácidos selectivos con sitios quelantes reaccionan con los metales para formar estos colorantes, [Chakraborty, 2015](#)).

D. Según su naturaleza iónica

Según su carga eléctrica los colorantes se pueden clasificar en:

- Aniónicos (directos, ácidos, reactivos, azufrados, complejos metálicos, de tina y de tina solubles).
- Catiónicos (básicos).
- No iónicos (dispersos).

Se establece un enlace químico entre el colorante y la fibra si ambos poseen carga eléctrica opuesta; de lo contrario, se produce un enlace físico si sólo uno de ellos es iónico ([Chakraborty, 2015](#)).

E. Según su solubilidad en agua

Según su solubilidad en agua se pueden agrupar:

- Solubles: ácidos, básicos, directos, reactivos, y de tina soluble.
- Insolubles: de tina y azufrados.

Los colorantes de tina y los azufrados son insolubles en agua y forman suspensiones coloidales ([Verma et al., 2012](#)), pero pueden disolverse por reducción y solubilización. Los colorantes dispersos son muy poco solubles en agua ([Verma et al., 2012](#)). Los colorantes básicos son solubles en un baño tibio ácido, mientras que otros colorantes son insolubles en agua en condiciones normales ([Chakraborty, 2015](#)).

⁷ El término **mordiente** es aplicado a cualquier sustancia de origen natural o sintético que sirva para fijar el colorante a la fibra, de manera uniforme y estable al contacto con la luz y el agua. Actualmente se utilizan sales solubles de metales (como aluminio, cobre, hierro y estaño) como mordientes. El tipo de metal determina la tonalidad del color. Los mordientes actúan al disolverse en solución acuosa. En ese proceso, la sal se disocia, y el metal queda como catión metálico (ión positivo). Entonces, el catión se une a la fibra textil, y forma un complejo con la molécula de colorante ([Dos Santos & Maier, 2008](#)).

De todas estas clasificaciones, que además pueden tener sub-clasificaciones (como por ejemplo los tintes dispersos que se sub-clasifican según su temperatura de sublimación, [Benkhaya, 2020](#)) la clasificación basada en el método de aplicación es considerada la más práctica y fue la que permitió sistematizar una nomenclatura.

1.6.4 Nomenclatura

No existe un sistema de nomenclatura simétrica en todo el mundo y los nombres químicos formales (IUPAC) de la mayoría de los colorantes son tan largos que nunca se usan en conversaciones o escritos ordinarios, por lo que es habitual que diferentes fabricantes asignen varios nombres a un sólo colorante, llamados nombres comerciales. Para evitar confusiones, la Sociedad de Tintoreros y Coloristas y Asociación Americana de Químicos y Coloristas Textiles o por sus siglas en inglés SDC y AATCC (*Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemist and Colorist*) asignaron la especificación del Índice de Color (o por sus siglas en inglés "CI" Color Index) en términos de 'nombre genérico de índice de color' y 'número genérico de índice de color' a un colorante, que puede tener diferentes nombres comerciales pero la estructura química y las propiedades son idénticas ([Chakraborty, 2015](#)). El nombre genérico contiene el tipo de aplicación, color o matiz y número de identificación. Se asigna un número CI de cinco dígitos a un colorante cuando el fabricante ha revelado su estructura química. La **Figura 1.17** muestra un ejemplo para ilustrar la clasificación del índice de color ([Gürses et al., 2016](#)).

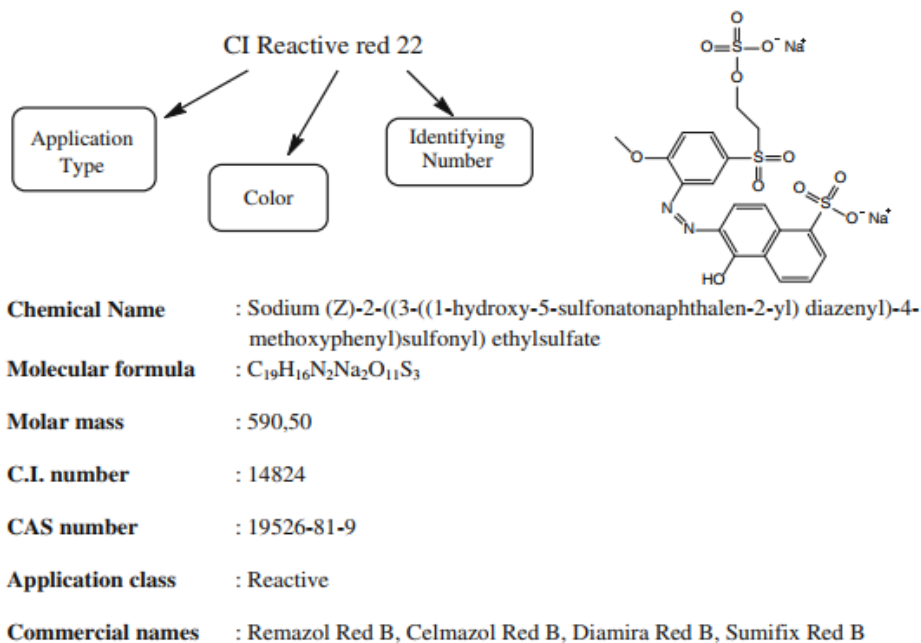


Figura 1.17: Ejemplo representativo de la clasificación del índice de color con el colorante Reactive Red 22.

En la **Tabla 1.9** se muestran las diferentes clases de colorantes según su estructura química cada una de ellas asociadas al número del índice de color CI (modificado de [Benkhaya, 2020](#)).

Tabla 1.9: Rangos del número del índice de color CI correspondientes a las diferentes estructuras químicas de colorantes.

Rango	Estructura Química	Rango	Estructura Química
10000-10299	Nitroso	49400-49699	Indamina
10300-10999	Nitro	49700-49999	Indofenol
11000-19999	Monoazo	50000-50999	Azina
20000-29999	Diazo	51000-51999	Oxazina
30000-34999	Triazo	52000-52999	Tiazina
35000-36999	Poliazo	53000-54999	Azufrado
37000-39999	Azoico	55000-55999	Lactona
40000-40799	Estilbena	56000-56999	Aminocetona
40800-40999	Carotenoide	57000-57999	Hidroxicetona
41000-41999	Difenilmetano	58000-72999	Antraquinona
42000-44999	Triarilmetano	73000-73999	Indigoides
45000-45999	Xantenos	74000-74999	Ftalocianina
46000-46999	Acridina	75000-75999	Natural
47000-47999	Quinolina	76000-76999	"Bases de oxidación"
48000-48999	Metino	77000-77999	Pigmentos inorgánicos
49000-49399	Tiazol		

1.6.5 Usos

Distinguiendo nuevamente entre pigmentos y tintes tenemos por un lado que las partículas de pigmento deben unirse a los sustratos mediante compuestos adicionales, por ejemplo, mediante un polímero en la pintura, en un plástico o en una masa fundida. Los tintes, por otro lado, se aplican a diversos sustratos (materiales textiles, cuero, papel y cabello) a partir de un líquido en el que son total, o al menos parcialmente, solubles. A diferencia de los pigmentos, los tintes deben poseer una afinidad específica por el sustrato para el que se utilizan (Gürses et al., 2016).

Hoy en día, los colorantes se utilizan en industrias como la textil, alimentaria, papel, tejido de alfombras, plásticos, caucho, cosméticos, fotografía en color, farmacéutica, entre otras (Javanbakht & Shafiei, 2020; Bafana et al., 2011).

Los tintes azoicos (que incluyen tintes dispersos, directos, ácidos y reactivos) son los más utilizados y representan el 60% del total de estructuras de tintes que se fabrican (Srinivasan & Viraraghavan, 2010). El éxito de los tintes azoicos se debe a los sencillos procedimientos sintéticos involucrados, su gran diversidad estructural, alto coeficiente de extinción molar y propiedades de solidez media-alta con respecto a la luz y la humedad. Se utilizan en varias aplicaciones, como el teñido de materiales naturales y sintéticos, medicamentos, tintas, cosméticos, alimentos y pinturas (Bafana et al., 2011).

La **Tabla 1.10** resume alguno de los usos más importantes de los tintes según su clasificación por método de aplicación (Benkhaya, 2020).

Tabla 1.10: Usos principales de cada clase de tinte según su método o campo de aplicación.

Clase de Tinte	Usos más importantes
Disperso	<ul style="list-style-type: none"> Estos colorantes son frecuentemente insolubles o escasamente solubles en agua, de carácter no iónico y se aplican a fibras hidrofóbicas a partir de una dispersión acuosa. Se utilizan predominantemente en poliéster, pero se han aplicado sobre nylon, acetato de celulosa y fibras acrílicas.
Directo	<ul style="list-style-type: none"> Los tintes directos son tintes solubles en agua, se aplican fácilmente a las fibras de celulosa y comprenden el grupo más grande de tintes (Gürses et al., 2016). Se utilizan principalmente para colorear productos de papel.
Reactivo	<ul style="list-style-type: none"> Los tintes reactivos representan aproximadamente más del 12% de la producción mundial y se utilizan ampliamente en la industria textil y de la impresión para teñir celulosa, lana y fibra de algodón (Pérez-Calderón et al., 2018). Son la segunda clase más grande de tintes y son ampliamente utilizados por la capacidad de sus grupos reactivos para unirse a las fibras, su estabilidad y sus condiciones de procesamiento, etc. Se han vuelto populares debido a su alta solidez en húmedo, brillo y rango de tonalidades. Son económicos y menos tóxicos, pero aún así su efluente provoca graves problemas ambientales (Jayalakshmi & Jeyanthi, 2019).
De tina	<ul style="list-style-type: none"> Son conocidos por presentar excelentes propiedades de solidez a la luz y a la humedad. Esta clase de colorantes está destinada a su aplicación a fibras celulósicas debido a su afinidad por esta última. La disminución de su uso puede deberse en parte a su proceso de aplicación bastante complejo y a la correspondiente falta de conocimientos técnicos en muchas casas de tintes textiles (Gürses et al., 2016).
Básico	<ul style="list-style-type: none"> Se aplican generalmente a sustratos acrílicos, de papel y de nylon, pero también pueden utilizarse en algunos sustratos de poliéster modificados. Generalmente, no se aplican junto con tintes ácidos o directos porque puede ocurrir precipitación (Gürses et al., 2016).
Ácido	<ul style="list-style-type: none"> Estos tintes, especialmente los sulfónicos, son ampliamente utilizados en los campos textil, farmacéutico, de impresión, cuero, papel y otros debido a sus colores brillantes y alta solubilidad. En orden de importancia, los tintes ácidos se utilizan principalmente con ciertos tipos de fibras como poliamida, lana, seda, acrílico modificado y fibras de polipropileno, así como mezclas de las fibras mencionadas con otras fibras como algodón, rayón y poliéster (Gürses et al., 2016). Poseen afinidad por las fibras proteicas formándose un enlace iónico para retener el tinte con la fibra (Chakraborty, 2015).

1.6.6 Toxicidad

En cuanto a la toxicidad de los colorantes, se pueden discutir los aspectos toxicológicos, es decir, los efectos agudos y crónicos y los aspectos eco-toxicológicos en relación a las consecuencias en el medio ambiente.

Existen protocolos de prueba muy estrictos que cada tinte textil debe pasar antes de que sea aprobado para ingresar al mercado. Actualmente, los tres principales organismos reguladores a nivel mundial son el Inventario Europeo de Sustancias Comerciales Existentes (EINECS), la Ley de Control de Sustancias Tóxicas (TSCA) en los EE. UU. y el Ministerio de Tecnología e Industria (MITI) en Japón.

Para el registro de un tinte textil en la Unión Europea, por ejemplo, se requiere un paquete de registro que incluye (Christie, 2007):

1. Identidad de la sustancia
2. Información sobre la sustancia
3. Propiedades físico-químicas de la sustancia
4. Estudios toxicológicos
5. Estudios ecotoxicológicos.

1.6.6.1 Toxicidad aguda

Se pueden distinguir los efectos por manipulación directa de los colorantes o los efectos por contacto con un material teñido (para este último tendrá un rol importante la ya mencionada solidez del color) ya que las propiedades toxicológicas pueden cambiar, como en el caso de los colorantes reactivos.

Los principales problemas de toxicidad aguda de los tintes textiles son la irritación y sensibilización cutánea, provocada principalmente por los tintes reactivos para algodón y viscosa, y tintes dispersos para poliéster, poliamida y rayón acetato (**Tablas 1.11 y 1.12**). Existe evidencia de que algunos colorantes reactivos causan dermatitis de contacto, conjuntivitis alérgica, rinitis, asma ocupacional u otras reacciones alérgicas. El problema es causado por la capacidad de los colorantes reactivos de combinarse con la albúmina de suero humano (HSA, por sus siglas en inglés “*human serum albumin*”) para dar un conjugado colorante-HSA, que actúa como un antígeno. El antígeno produce inmunoglobulina E específica (IgE) y, a través de la liberación de sustancias químicas como la histamina, provoca reacciones alérgicas.

Después del teñido y la fijación, los tintes reactivos tienen propiedades toxicológicas completamente diferentes porque el grupo reactivo ya no está presente y la alta solidez al agua del tejido teñido asegura que ningún tinte quede expuesto a la piel del usuario. En consecuencia, no se han informado casos de reacciones alérgicas por parte de consumidores que usan textiles teñidos con tintes reactivos.

Pueden surgir problemas con el rayón de poliamida o acetato teñido con tintes dispersos, que tienen un potencial sensibilizante ya que la baja solidez al sudor permite que los tintes migren a la piel (Christie, 2007).

La **Tabla 1.11** lista algunos ejemplos de tintes reactivos que han causado sensibilización respiratoria o cutánea en trabajadores por exposición ocupacional (Christie, 2007).

Tabla 1.11: Colorantes reactivos comerciales clasificados como sensibilizantes respiratorios/cutáneos junto a sus números CAS⁸.

C.I.* name	C.I. no.	CAS [†] no.
Reactive Yellow 25		[72139-14-1](3Na)
Reactive Yellow 39	18971	[70247-70-0](2Na)
Reactive Yellow 175		[111850-27-2](2Na)
Reactive Orange 4	18260	[70616-90-9](3Na)
Reactive Orange 12	13248	[70161-14-7](3Na)
		[93658-87-8](xNa)
Reactive Orange 14		[12225-86-4](acid)
Reactive Orange 16		[20262-58-2](2Na)
		[106027-83-2](2Li)
Reactive Orange 64		[83763-57-9](xNa)
Reactive Orange 67		[83763-54-6](xNa)
Reactive Orange 86		[57359-00-9](3Na)
Reactive Orange 91		[63817-39-0](3Na)
Reactive Red 29		[94006-25-4](5Na)
		[70865-39-3](4Na)
Reactive Red 65		[70210-40-1](2Na)
Reactive Red 66	17555	[70210-39-8](2Na)
Reactive Red 123		[85391-83-9](xNa)
		[68959-17-1](2Na)
Reactive Red 219		[149057-72-7](4Na)
Reactive Red 225		[83399-95-5](xNa)
Reactive Violet 33		[69121-25-1](3Na)
Reactive Blue 114		[72139-17-4](2Na)
Reactive Blue 204		[85153-92-0](6Na)
Reactive Black 5	20505	[17095-24-8](4Na)

La **Tabla 1.12** lista ejemplos de tintes dispersos que han causado reacciones alérgicas y representan un riesgo para la salud de los consumidores y que deberían dejar de usarse en tejidos textiles destinados a indumentaria (Christie, 2007).

Tabla 1.12: Tintes dispersos comerciales que se consideran un riesgo para la salud de los consumidores.

C.I. name	C.I. no.	CAS no.
Disperse Yellow 3	11855	[2832-40-8]
Disperse Orange 3	11005	[730-40-5]
Disperse Orange 37/76		[12223-33-5]
Disperse Red 1	1110	[2872-52-8]
Disperse Blue 1	64500	[2475-45-8]
Disperse Blue 35		[12222-75-2]
Disperse Blue 106	11935	[68516-81-4]
Disperse Blue 124	111938	[15141-18-1]

Los test de mortalidad en ratas mostraron que solo un 1% de 4.461 colorantes comerciales tuvieron valores de CL₅₀ (concentración letal media, es decir, la concentración de una sustancia a la cual muere la mitad de la población en estudio expuesta, en un período especificado) menores a 250 mg Kg⁻¹ de peso corporal (Van der Zee, 2002). Si bien esto muestra que la probabilidad de mortalidad humana debido a la toxicidad aguda de colorantes es probablemente muy baja no hay que dejar de tener en cuenta las mencionadas posibles reacciones de sensibilización aguda y reacciones alérgicas.

⁸ El número de registro **CAS** también llamado CASRN (del inglés *CAS registry number*) es una identificación numérica única para compuestos químicos asignada por la división de la Sociedad Americana de Química: *Chemical Abstracts Service* (CAS).

1.6.6.2 Toxicidad crónica

La genotoxicidad es el mayor peligro potencial para la salud a largo plazo de ciertos tintes textiles.

Las sustancias químicas **genotóxicas** incluyen **mutágenos, carcinógenos y teratógenos**.

Los mutágenos producen mutaciones en los organismos vivos. De hecho, una de las primeras pruebas involucradas en la detección de genotoxicidad de una nueva molécula, la prueba de Ames, evalúa si la sustancia química causa mutaciones en la bacteria *Salmonella typhimurium*. Las sustancias químicas mutagénicas pueden o no ser cancerígenas (causar cáncer) en animales y seres humanos. Sin embargo, dado que la prueba de Ames es un ensayo altamente sensible para la inducción de mutaciones puntuales en bacterias, en lugar de una prueba para el complejo proceso de múltiples pasos de carcinogénesis en mamíferos, no se puede esperar una estrecha correlación entre los resultados de la prueba de Ames y las pruebas de cáncer de roedores. En la práctica, se realizan más pruebas además de la prueba de Ames. Estos incluyen más pruebas *in vitro*, como el ensayo de linfoma de ratón (una prueba de mutación genética) y la prueba citogenética (un ensayo de aberración cromosómica). Si estas pruebas resultan positivas, se realizan pruebas *in vivo*, como la prueba de micronúcleos de ratón y la síntesis no programada de ADN (UDS) del hígado de ratas, para determinar si el potencial genotóxico demostrado *in vitro* se expresa como cáncer en un roedor vivo.

Los teratógenos son responsables de los defectos de nacimiento en la descendencia de los organismos. La teratogenicidad es muy poco común en los tintes textiles y no se analiza en detalle (Christie, 2007). Sin embargo, Birhanli y Ozmen (2005) revelaron que muchos colorantes azoicos pueden resultar teratogénicos para *Xenopus leavi* (*rana acuática*) (Bulacio Gil, 2018).

El efecto genotóxico

Para expresar un efecto genotóxico, una sustancia química debe satisfacer dos criterios:

1. Debe llegar al ADN
2. Debe poseer la capacidad de interactuar con el ADN, generalmente mediante una reacción química.

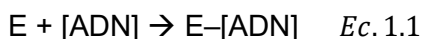
Para hacer esto, debe poder transportarse a través de las membranas celulares protectoras. Factores físicos como la solubilidad y el tamaño molecular son de suma importancia para determinar si se produce este transporte y por lo tanto para producir el efecto genotóxico.

Los dos casos extremos, por un lado, de alta solubilidad en agua y por otro, insolubilidad total, generalmente resultan en sustancias químicas no genotóxicas. Por esto la mayoría de los pigmentos no son cancerígenos, su insolubilidad, combinada con el tamaño relativamente grande (de 0,1 a 3 mm) de partículas de pigmento, que equivalen a agregados de millones de moléculas individuales, asegura que no se transporten a través de las membranas celulares.

Las moléculas con alta solubilidad en agua tampoco son genotóxicas. Hay dos razones principales para esto. Primero, la naturaleza hidrófoba (lipídica) de la membrana celular es impermeable a las moléculas hidrofílicas solubles en agua. En segundo lugar, las moléculas solubles en agua generalmente son excretadas rápidamente por un organismo vivo. El mejor grupo químico para impartir solubilidad en agua es el grupo del ácido sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$). Los grupos de ácido carboxílico ($-\text{COOH}$) y los grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) también son grupos solubilizantes en agua útiles, especialmente cuando están ionizados. Estos tres tipos de grupos se emplean ampliamente en tintes textiles. Un átomo de nitrógeno cuaternario ($-\text{N}^+\text{R}_4$) también imparte solubilidad en agua, este grupo se encuentra en tintes catiónicos (básicos) (Christie, 2007).

Clases de carcinógenos según la estructura química

El ADN es nucleofílico, por lo tanto, la especie activa de la mayoría de los carcinógenos, conocida como carcinógeno final, es un electrófilo, "E". En la mayoría de los casos, el electrófilo es un ion nitrenio R_2N^+ o un ion carbonio R_3C^+ . Estos carcinógenos finales atacan un sitio nucleofílico en el ADN (reacciona cediendo un par de electrones libres al electrófilo), que puede ser un átomo de carbono, nitrógeno u oxígeno, para formar un enlace químico covalente (Ec. 1.1).



Además de la reacción química, la intercalación es otra forma en que las moléculas interactúan con el ADN. En esta interacción, una parte plana de la molécula se inserta en la hélice de ADN.

Se pueden separar entonces los carcinógenos basados en electrófilos de nitrógeno y en electrófilos de carbono. A diferencia de los carcinógenos electrófilos de nitrógeno, los carcinógenos electrófilos de carbono rara vez se encuentran en los tintes. Sin embargo, se encuentran en la síntesis o modificación química de colorantes.

En cuanto a los carcinógenos basados en electrófilos de nitrógeno los tipos de sustancias químicas implicadas varían considerablemente, pero incluyen aminas, derivados de amina, como nitrosaminas, hidroxilaminas e hidrazinas, y precursores de amina como los compuestos nitro. Sin embargo, el tipo más importante es el tinte que contiene amina. La **Figura 1.18** muestra cómo todos estos compuestos producen un carcinógeno final común, un ion nitrenio (Christie, 2007).

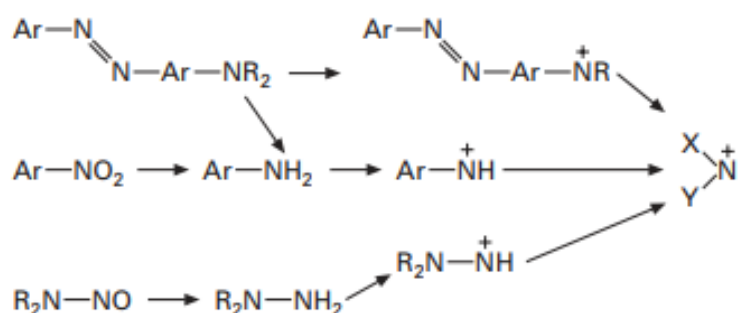


Figura 1.18: Carcinógenos de electrófilos de nitrógeno.

La posición de un grupo genotóxico dentro de un tinte también determina si el tinte expresa o no genotoxicidad. De esta forma puede haber isómeros tanto carcinogénicos como no carcinogénicos (Christie, 2007). Como los tintes azoicos son los más importantes, también son los más discutidos.

Carcinogénesis por tintes azoicos

El carcinógeno puede ser el propio tinte o puede ser un metabolito del mismo. Para tintes insolubles en agua, pero solubles en solventes, como tintes solventes y tintes dispersos, el tinte es normalmente el carcinógeno. Estos tintes normalmente existen en forma azotautomérica. Para los tintes solubles en agua, es un metabolito del tinte el carcinógeno. Estos colorantes existen normalmente en forma tautomérica de hidrazona. Generalmente, la forma azo tiene mayor estabilidad que la forma de hidrazona, siendo más resistente a la fotooxidación (mostrando mayor solidez a la luz) y a la oxidación química (mostrando mejor solidez al blanqueador). De hecho, se ha postulado que los tintes en forma de hidrazona se reducen más fácilmente a sus metabolitos que los tintes en forma azo.

La **Tabla 1.13** enumera las aminas que están clasificadas como cancerígenas de acuerdo con TRGS 614⁹ (Limitación del uso de colorantes azoicos que probablemente se escinden en aminas aromáticas cancerígenas (TRGS 614, 2001)), (Christie, 2007).

Tabla 1.13: Aminas aromáticas cancerígenas definidas por la comisión alemana MAK¹⁰.

C.I. name	CAS no.	Category of carcinogen*
4-Aminobiphenyl	[92-67-1]	1
Benzidine	[92-87-5]	1
4-Chloro- <i>o</i> -toluidine	[95-69-2]	1
2-Naphthylamine	[91-59-8]	1
4-Aminoazobenzene	[60-09-3]	2
<i>o</i> -Aminoazotoluene	[97-56-3]	2
4-Amino-3-fluorophenol	[399-95-1]	2
<i>o</i> -Anisidine	[90-04-0]	2
<i>p</i> -Chloroaniline	[106-47-8]	2
4,4'-Diaminodiphenylmethane	[101-77-9]	2
3,3'-Dichlorobenzidine	[91-94-1]	2
3,3'-Dimethoxybenzidine	[119-90-4]	2
3,3' Dimethylbenzidine	[119-93-7]	2
4,4'-Methylenedi- <i>o</i> -toluidine	[838-88-0]	2
4-Methoxy- <i>m</i> -phenylenediamine	[615-05-4]	2
6-Methoxy- <i>m</i> -toluidine	[120-71-8]	-
4,4'-Methylenebis-(2-chloroaniline)	[101-14-4]	2
4-Methyl- <i>m</i> -phenylenediamine	[95-80-7]	2
4,4'-Oxydianiline	[101-80-4]	2
4,4'-Thiodianiline	[139-65-1]	2
<i>o</i> -Toluidine	[95-53-4]	2
2,4,5-Trimethylaniline	[137-17-7]	2
5-Nitro- <i>o</i> -toluidine	[99-55-8]	3

*Category 1 denotes a proven human carcinogen, category 2 a proven animal carcinogen and category 3 a suspected animal carcinogen.

Por lo tanto, todos los colorantes azoicos que, tras la reducción del grupo azo, formarían las aminas aromáticas que se muestran en la Tabla 4 son potenciales carcinógenos.

Entre el 7% y el 8% de los colorantes azoicos están prohibidos por las regulaciones gubernamentales, ya que pueden liberar estas aminas aromáticas cancerígenas, como por ejemplo el tinte Negro Directo 38 (o DB38 por “Direct Black”), un colorante azoico clasificado como cancerígeno para humanos debido a su biotransformación en bencidina (Benkhaya, 2020).

Carcinogénesis por tintes de antraquinona

Las relaciones estructura-actividad en los colorantes de antraquinona parecen seguir una tendencia similar a las de los colorantes azoicos. Los tintes de antraquinona del tipo solvente o disperso que

⁹ **TRGS** (del alemán *Technische Regeln für Gefahrstoffe*) son las reglas técnicas para sustancias peligrosas y reflejan el estado de los requisitos de seguridad, medicina ocupacional, higiénicos y ergonómicos de las sustancias peligrosas con respecto a su comercialización y manipulación. Son elaborados por el Comité de Sustancias Peligrosas (*Ausschuss für Gefahrstoffe*, AGS) y adaptados a sus desarrollos. Los TRGS son publicados por el Ministerio Federal de Trabajo y Asuntos Sociales en la Gaceta Federal del Trabajo (*Bundesministerium für Arbeit und Sozialordnung im Bundesarbeitsblatt*, BArbBl), (BfGA, 2020; BAuA, 2020).

¹⁰ **MAK**: Comisión Permanente del Senado para la prueba de sustancias nocivas o Comisión MAK. Entre otras cosas, esta comisión compila la denominada lista de valores MAK (del alemán *Maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen*), que contiene las concentraciones máximas en el lugar de trabajo (KIT, 2020).

contienen uno o más grupos amino o metilamino primarios tienden a ser mutagénicos (por ejemplo, Violeta Disperso 1) o cancerígenos (por ejemplo, Azul Disperso 1, Naranja Disperso 11).

Algunos colorantes de antraquinona expresan genotoxicidad por intercalación. En este caso, actúan mediante la inserción de la porción plana de antraquinona del tinte entre pares de bases adyacentes de la hélice de ADN (Christie, 2007).

Carcinogénesis por tintes catiónicos

Ejemplo de tintes catiónicos carcinogénicos son fucsina (C.I. Violeta Básico 14) y auramina (C.I. Amarillo Básico 2) implicados en la alta incidencia de cáncer de vejiga en la industria textil entre 1930 y 1960 en Pekín. Se ha descubierto que otros tintes catiónicos son cancerígenos, como los tintes de trifenilmetano C.I. Violeta Ácido 49 y C.I. Rojo Básico 9 y varios tintes rojos fluorescentes, como Pironina B, son mutagénicos (Christie, 2007).

Más ejemplos

La **Tabla 1.14** lista los tintes comerciales que se sabe que causan cáncer en animales y, por lo tanto, están clasificados como posibles carcinógenos humanos (Christie, 2007).

Tabla 1.14: Tintes comerciales clasificados como potenciales carcinógenos humanos.

C.I. name	C.I. no	Chemical class
Acid dye	16155	azo
Acid Red 26	16150	azo
Acid Violet 49	42640	triphenylmethane
Basic Yellow 2	42100	ketonimine
Basic Red 9	42500	triphenylmethane
Basic Violet 14	42510	triphenylamine
Disperse Orange 11	60700	anthraquinone
Disperse Blue 1	64500	anthraquinone
Solvent Yellow 1	11000	azo
Solvent Yellow 2	11020	azo
Solvent Yellow 34	41001:1	diphenylmethane

Los metales pesados también se utilizan en los tintes y estos pueden presentar problemas de toxicidad. Los metales que se utilizan con mayor frecuencia en los tintes de complejos metálicos son el cobre (Cu^{2+}), el cromo (Cr^{3+}) y el cobalto (Co^{3+}), aunque el níquel (Ni^{2+}) también se utiliza en cierta medida. El cromo es el más preocupante. Sin embargo, la especie cancerígena es el cromo (VI) (Cr^{6+}), el cromo (III), tal como se utiliza en los tintes de complejos metálicos, no es cancerígeno y no se convertiría en cromo (VI) en condiciones normales (Christie, 2007).

1.6.6.3 Ecotoxicidad

Muchos tintes son resistentes a la biodegradación dada su estructura aromática y son resistentes a la fotooxidación (Javanbakht & Shafiei, 2020; Garg et al., 2019). Los tintes dispersos se encuentran entre la clase de tintes persistentes debido a su naturaleza recalcitrante y comportamiento no biodegradable (Benkhaya, 2020).

Algunos de estos tintes, además de ser tóxicos, son una amenaza para la biota acuática. Esto es así debido a que los tintes, incluso en concentraciones muy bajas, reducen la claridad del agua y con una reducción en la penetración de la luz, afectan la fotosíntesis y la actividad fotoquímica afectando consecuentemente a la concentración de oxígeno (Javanbakht & Shafiei, 2020; Pérez-Calderón et al., 2018).

Las aguas residuales se caracterizan por tener un alto contenido de materia orgánica que afecta la calidad del agua y aumenta la demanda química y biológica de oxígeno. Aproximadamente del 20 al 40% de los tintes reactivos permanecen en las aguas residuales como compuestos recalcitrantes que producen alta alcalinidad, alta concentración de materia orgánica y un color fuerte en comparación con otros tintes (Pérez-Calderón et al., 2018).

Otro aspecto importante son los subproductos de degradación de los colorantes. Puede ser que el colorante en sí no sea peligroso pero sus subproductos sí lo sean. La biodegradación de los colorantes azoicos, por ejemplo, puede generar subproductos de amina (como la bencidina) que pueden ser peligrosos y cancerígenos (Benkhaya, 2020).

Los colorantes reactivos son menos tóxicos para la vida acuática que los colorantes ácidos, básicos y dispersos. Se han utilizado diferentes bioindicadores para caracterizar la toxicidad de los colorantes y sus productos de degradación, incluyendo organismos como *Daphnia magna*, *Vibrio fischeri*, *Lactuca sativa* o *Selenastrum capricornutum* (Da Silva et al, 2012). Por ejemplo, Da Silva et al. (2012) informaron sobre la toxicidad de un efluente que contenía Rojo Congo mediante la prueba de ecotoxicidad con *D. magna*. El estudio reveló que el efluente tratado presentó una mayor toxicidad que el efluente de partida. Otro estudio llevado a cabo con algas determinó que la fotosíntesis (tomada como medida del crecimiento) no fue inhibida con concentraciones de colorantes menores a 1 mg/L. En estas condiciones los colorantes más tóxicos para algas fueron los catiónicos. En cuanto a la toxicidad aguda en peces, solo el 2% sobre 3.000 colorantes comerciales analizados tienen valores de concentración letal media (CL₅₀) menores a 1 mg/L. Los tintes más tóxicos para los peces son los tintes básicos, especialmente aquellos con estructura de trifenilmetano. Los peces también parecen ser relativamente sensibles a muchos colorantes ácidos (Van der Zee, 2002; Rosales Soro, 2018).

Se ha demostrado también que los colorantes azoicos reducen la viabilidad, reproducción, velocidad de la alimentación por filtración y consumo de oxígeno de cultivos del crustáceo *Moina macrocopa* (Bulacio Gil, 2018).

Resumiendo, se listan los problemas en el medio ambiente causados por el uso de tintes (Gürses et al., 2016):

- Dependiendo del tiempo de exposición y la concentración del tinte, los tintes pueden tener efectos agudos y/o crónicos en los organismos expuestos.
- La presencia de cantidades pequeñas de colorantes en el agua (menos de 1 mg/L) alcanza para conferir color visible al ojo humano.
- La mayor preocupación ambiental con los tintes es su absorción y reflejo de la luz solar que ingresa al agua. La absorción de luz disminuye la actividad fotosintética de las algas e influye seriamente en la cadena alimentaria.
- Los tintes pueden permanecer en el medio ambiente durante un período de tiempo prolongado, debido a su alta estabilidad térmica y fotolítica. Por ejemplo, la vida media del Azul Reactivo 19 hidrolizado es de aproximadamente 46 años a pH 7 y 25 °C.
- Muchos tintes y sus productos de degradación son cancerígenos, mutágenos y/o tóxicos para la vida. Los tintes se introducen principalmente en el medio ambiente a través de efluentes industriales. Existe amplia evidencia de sus efectos nocivos.

1.7 Proceso de teñido de prendas. Condiciones de este proceso operativo

1.7.1 Objetivo

El objetivo del teñido es producir una coloración uniforme de un sustrato (como, por ejemplo, un textil o una prenda ya confeccionada), generalmente para que coincida con un color preseleccionado. El color en todo el sustrato debe ser uniforme y de un tono sólido sin desniveles ni cambios de tono (Clark, 2011), producido por un proceso económico y que exhiba propiedades de solidez satisfactorias en el estado final (Hunger, 2007).

1.7.2 Factores influyentes

Hay muchos factores que influirán en el proceso de teñido y por lo tanto en la apariencia del tono final, entre ellos:

- 1) Tipo de colorante empleado.
- 2) Forma del textil (fibra, hilo o tela) y estructura.
- 3) Pretratamientos aplicados al sustrato antes del teñido.
- 4) Postratamientos aplicados después del proceso de teñido.
- 5) Parámetros tecnológicos: temperatura, pH, proporción de licor¹¹, auxiliares.

1) Tipo de colorante empleado

En el teñido, las condiciones del **baño de teñido**¹¹ se ajustan según la tecnología para la aplicación de un tinte específico. En algunos casos, si una fibra se tiñe con un tinte que no es específico para el tipo de sustrato empleado, el tinte le puede causar algún daño, por ejemplo, al teñir lana y seda con tintes de azufre, reactivos o de tina. Es decir, a pesar de tener la tecnología requerida, una fibra no se puede teñir (o no es recomendable) con todos los tipos de tintes por motivos técnicos. Luego, cada clase de colorante presentará sus particularidades para el proceso de teñido y según el método empleado.

Para mencionar ejemplos, la lana, la seda y el nylon que tienen grupos ácidos en cadena no se tiñen con tintes básicos debido a su escasa solidez a la luz, no así el acrílico que sí se tiñe con un tinte básico para desarrollar una excelente solidez a la luz. El nylon y el acrílico, al ser fibras artificiales, no se tiñen con tintes dispersos, ya que el tinte produce malos resultados en nylon y solo tonos claros en el acrílico a pesar de trabajar con concentraciones elevadas de éste. La lana, la seda y el nylon se tiñen con un tinte complejo ácido/metal, mientras que el acrílico se tiñe con tintes básicos (Chakraborty, 2015).

2) Forma del textil y estructura

En cuanto a la estructura de la fibra un aspecto importante del teñido es la disponibilidad de volumen libre en las fibras, ya que determina la cantidad de tinte que la fibra puede absorber *in situ*. Esto, a su vez, determina la apertura de la fibra, así como la velocidad de teñido, el tamaño permisible de la molécula de tinte que se puede usar para una fibra específica, la polaridad de la fibra, etc. Esto es importante en el teñido de mezclas de fibras (*blend*), porque si dos fibras poseen afinidad por un solo tinte la absorción del tinte será proporcional a la apertura y afinidad de las fibras por ese tinte. Si las

¹¹ La solución acuosa en la cual se realiza el teñido de fibras textiles se denomina **baño de teñido o licor** (Dos Santos & Maier, 2008)

fibras poseen afinidades y aperturas muy distintas por el mismo tinte el teñido puede no quedar homogéneo.

En cuanto a la forma, un factor importante en el teñido es producir tonos nivelados para que el textil en cualquier forma tenga homogeneidad en sí mismo. Si la fibra teñida se va a transformar en hilo y/o tela, una pequeña variación en el teñido no plantea ningún problema, ya que la combinación de fibras en el hilado asegura una buena mezcla. El teñido de textiles en forma de tela es lo más típico y cualquier tono desigual formado no se puede rectificar tan fácilmente. El ancho de las piezas de tela a unir debe ser el mismo y las costuras deben estar libres de fallas para obtener tonos nivelados (Chakraborty, 2015).

3) Pretratamiento

El pretratamiento tiene como propósito acondicionar al textil para que su teñido sea efectivo. En este sentido, uno de sus objetivos es eliminar posibles **impurezas** que pueden existir en la fibra. Esto es fundamental para asegurar la formación de tonos nivelados. Si las impurezas son de naturaleza hidrofílica, un lavado eficaz antes del teñido las elimina y facilita la deposición eficaz del tinte sobre la superficie de la fibra (el primer paso).

La ausencia de impurezas en el interior de la fibra mantiene limpios los poros de la fibra para dar paso al tinte, de modo que pueda migrar al interior. De hecho, las impurezas son en su mayoría de naturaleza hidrofóbica y dificultan la deposición superficial, adsorción y difusión, lo que finalmente da como resultado un tono claro opaco desigual con muy poca solidez al lavado y al frote a pesar de una mayor concentración de tinte.

Si el método de teñido se cambia a *padding* (del cual se hablará en la sección 1.7.5) la afinidad del tinte no juega un papel crucial ya que el tinte se coloca directamente sobre el textil evitando el problema asociado con los dos primeros pasos, es decir, la difusión del tinte del baño a la fibra y la deposición sobre la superficie, pero la presencia de impurezas en el interior suprimirá tanto la adsorción como la difusión, que es independiente del método de teñido, impidiendo la formación de tonos nivelados y rápidos.

Además, se aplican pretratamientos para lograr teñidos con tonos pálidos. Solo se puede formar un tono pálido sobre un buen fondo blanco, pero dado que diferentes textiles poseen sus propios colores inherentes, requieren un **blanqueo** previo para adquirir la capacidad de absorción y blancura necesarias antes del teñido (Chakraborty, 2015).

Tipos de impurezas

Las impurezas, presentes en varios textiles, son de dos tipos: **naturales** y **añadidas**. Las fibras naturales como algodón, lana, seda, etc., se cultivan en condiciones naturales, durante las cuales estas fibras adquieren impurezas naturales como suciedad, polvo, minerales, materias grasas, etc. Por otra parte, las fibras sintéticas, como poliéster, nylon, acrílico, etc., son de fabricación industrial y no poseen impurezas naturales, pero adquieren impurezas, como aceite de máquina, grasa, etc., durante varios procesos; denominadas impurezas añadidas.

Todas las fibras naturales también recogen algo de impurezas añadidas durante el procesamiento mecánico impartido y retienen colectivamente más impurezas que requieren un pretratamiento drástico para una eliminación eficaz. Las fibras sintéticas retienen poca impureza añadida y un pretratamiento suave alcanza (Chakraborty, 2015).

Tipos de pretratamiento

El proceso de pretratamiento no es el mismo (o por lo menos no en el mismo orden) para todas las fibras debido a la diferencia en sus propiedades, composición y porcentaje y tipo de impurezas. Es diferente para algodón, lana, seda y fibras sintéticas, por ejemplo. Por mencionar algunas diferencias:

El algodón se chamusca primero para eliminar las fibras que sobresalen, que de otro modo obstaculizarían la formación de un tono brillante debido a la mayor dispersión de la luz. También requiere un proceso de purificación para mejorar su capacidad de absorción, luego requiere un blanqueo y por último el algodón blanqueado se **merceriza**¹² para mejorar su brillo y reactividad química al teñido.

La lana por otro lado, se carboniza primero con ácido para eliminar las impurezas celulósicas, como hojas, hierbas, etc., seguido de la eliminación de la mancha con la ayuda de un disolvente; se imparte chamuscado y/o recortado para quemar o cortar las fibras que sobresalen, respectivamente. El hilo de seda, en cambio, está hecho de filamentos que no requieren **apresto**¹³ ni tampoco chamuscado.

Por último, para mencionar diferencias con las fibras sintéticas, las termoplásticas, como el poliéster y el nylon, no se chamuscan en las etapas iniciales, ya que las fibras que sobresalen pueden fundirse para formar perlas fundidas que atrapan las impurezas y dificultan su eliminación durante los tratamientos posteriores. Otra diferencia es que las fibras acrílicas y de poliéster se blanquean con clorito de sodio (NaClO_2) a diferencia de la lana y seda que se blanquean con peróxido de hidrógeno H_2O_2 . Para el nylon la presencia de cloro en el clorito de sodio reduce la naturaleza elastomérica del nylon, y la opción preferida es un blanqueador de ácido peracético ([Chakraborty, 2015](#)).

4) Postratamiento

Los postratamientos se utilizan por ejemplo para mejorar la solidez al lavado del textil teñido. Este es el caso del teñido de celulosa con tintes directos. Los tonos producidos en celulosa con tintes directos no presentan una buena solidez al lavado ya que los tintes son solubles en agua y el tamaño molecular del tinte es menor que el tamaño de los poros de la celulosa, en la mayoría de los casos. La solidez al lavado se puede mejorar aumentando el tamaño molecular del tinte haciendo reaccionar el mismo (mientras está en el textil) químicamente con algún otro químico o tinte externo. Se establece entonces una interacción tanto física (ya que el tinte permanecerá unido a la fibra con enlaces puente de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals) como química.

Por ejemplo, el algodón teñido con tintes directos se trata de varias formas, tales como:

- Postratamiento con sales metálicas, por ejemplo, CuSO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, etc., o su combinación.
- Postratamiento con formaldehído.
- Diazotación.
- Acoplamiento con base diazotizada.
- Postratamiento con fijadores de tintes catiónicos.
- Cobertura con tinte básico.
- Postratamiento con resina.

La selección de un proceso de postratamiento específico se basa en la estructura química del tinte que se ha utilizado en el teñido. Las excepciones son el tratamiento con fijadores de tinte catiónicos,

¹² Tratamiento alcalino que remueve compuestos orgánicos como ceras, pectinas, así como lignina y hemicelulosa de las fibras naturales, generando un hinchamiento de las fibras que mejora el brillo y la absorción del tinte.

¹³ Tratamiento térmico con presión para el cuál se emplea típicamente almidón que se aplica a una tela con la intención de dotarla de firmeza y lustre.

la cobertura con tinte básico y el tratamiento con resina; estos postratamientos se basan en la carga aniónica del tinte y no en su estructura química (Chakraborty, 2015).

5) Parámetros tecnológicos: temperatura, pH, proporción de licor, auxiliares.

Aunque existen varios métodos de teñido diferentes y cada uno con sus variables operativas, hay parámetros tecnológicos fundamentales comunes, que influyen en el procedimiento de teñido. Estos parámetros incluyen temperatura, tiempo, pH, proporción de licor y auxiliares (Shang, 2013).

Influencia de la temperatura

El aumento de temperatura puede producir una mejor penetración del tinte, una difusión más rápida, una mejor uniformidad, pero puede reducir la afinidad del tinte (tendencia del tinte a transferirse del baño de teñido al sustrato de fibra) y aumentar el riesgo de hidrólisis del tinte. Además, la temperatura elevada conduce a la apertura de la estructura de la celulosa, lo que activa la interacción fibra-colorante. Por lo tanto, la temperatura de teñido está determinada tanto por la afinidad y reactividad del tinte como por la estructura de la fibra (Shang, 2013).

Influencia del pH

Dependiendo del tipo de fibra el pH puede afectar la carga superficial de la fibra. Por ejemplo, para fibras celulósicas el pH influye principalmente en la concentración de los grupos hidroxilo de la fibra (o alternativamente en la concentración del anión Celulosa-O⁻). La alcalinidad interna de la fibra también absorbe álcali. Esto hace que el pH del baño de teñido sea al final del proceso siempre menor que su valor inicial. Para el método de teñido en *batch* (exhaustivo), del cual se hablará en la sección 1.7.5, se recomienda controlar el pH del baño de teñido en un rango de 10,5 a 11. Un pH superior a 11, incluso con los tintes de baja reactividad, no es apropiado ya que un pH excesivamente alto incrementa la hidrólisis del tinte y reducirá la eficiencia del teñido en términos de profundidad y fijación.

NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ o una combinación de estos son los álcalis usados convencionalmente, entre los cuales el Na₂CO₃ es el más comúnmente aplicado. La selección del álcali suele estar relacionada con los tintes utilizados y el método de teñido adoptado (Shang, 2013).

Influencia de la proporción de licor

En la mayoría de los métodos de teñido, el agua es un medio esencial para el proceso. En el método exhaustivo, la proporción de licor se define como la relación entre el peso del textil seco que se tiñe y el peso del agua del baño de teñido, por ejemplo, una proporción de licor de 1:10 implica que se tiñe 1 kg de fibra en 10 L de agua. Una gran proporción de licor beneficia la nivelación del teñido, pero tiene impactos negativos en los costos de producción y el medio ambiente, y genera más emisiones de carbono (Shang, 2013).

Sin embargo, existen tecnologías emergentes que si bien no han sido comercializadas proponen métodos que dan como resultado un ahorro sustancial de energía, agua, tiempo, material y/o reducción de la contaminación de las aguas residuales en comparación con las tecnologías convencionales (Hasanbeigi & Price, 2015).

Una de ellas es el acabado con espuma o *Foam finishing* del inglés. Este es un método alternativo en el que el licor se diluye utilizando aire en lugar del agua que se utiliza normalmente para aplicar productos químicos a los materiales textiles. Debido a que la mayor parte del agua que se utiliza normalmente se reemplaza por aire en el acabado de espuma, los requisitos de energía en los procesos de secado se reducen junto con el consumo de agua y la eliminación de aguas residuales (Hasanbeigi & Price, 2015).

En este sistema, la espuma es un sistema coloidal compuesto por una masa de burbujas de gas dispersas en un continuo líquido. La espuma se puede generar mecánicamente mediante soplado de aire o agitación excesiva, químicamente mediante la introducción de agentes espumantes o mediante una combinación de estos métodos. Las proporciones relativas de aire y fases líquidas en la espuma se designan por la proporción de soplado. La estabilidad y densidad de la espuma, así como el diámetro de las burbujas de la espuma son parámetros importantes que requieren una atención constante (Hasanbeigi & Price, 2015).

Influencia de los auxiliares

Los auxiliares son aditivos como dispersantes, sales, agentes aglutinantes en polvo, antiespumantes, anticongelantes, espesantes, surfactantes, buffers, etc., que sirven para varios propósitos. Los auxiliares dispersantes, por ejemplo, permiten que tintes azufrados, de tina o dispersos (poco solubles en agua) puedan ser aplicados al textil en forma de dispersiones acuosas (Clark, 2011).

La selección adecuada de auxiliares en el baño de teñido puede mejorar las cualidades de teñido. Por ejemplo, surfactantes aniónicos y no iónicos pueden aumentar la uniformidad del teñido. El uso de urea como auxiliar puede aumentar la solubilidad de tintes reactivos en agua y mejorar la “hinchabilidad” de fibras celulósicas, que es fundamental en el teñido continuo (Shang, 2013).

Ciertas fibras como las de algodón presentan una superficie con carga negativa cuando están inmersas en solución acuosa, principalmente debido a la disociación de grupos hidroxilo de celulosa accesibles (Celulosa-OH) y al reordenamiento de los grupos de carga en la interfase entre la fibra y el agua. Para teñir estas fibras con tintes que al solubilizarse presentan cargas negativas, como con tintes reactivos con grupos sulfato, es necesario superar la fuerza de repulsión electrostática entre la superficie de la fibra y los tintes para que éstos puedan difundir a través de la interfase fibra-agua. En estos casos se usan **electrolitos** (sales) como auxiliares, de los cuales los más comunes son cloruro de sodio (NaCl) y sulfato de sodio (Na₂SO₄). La presencia de electrolito en el baño de teñido reduce la extensión de la carga superficial, lo que conduce a una reducción de la repulsión entre los tintes ionizados y la fibra, aumentando así la afinidad de los tintes (Shang, 2013).

1.7.3 Etapas del teñido

En general, el teñido puede describirse como un proceso en el que una fibra textil absorbe las moléculas de tinte de su solución de modo que el material teñido retiene el tinte y resiste la liberación de éste de regreso a la solución de la que se ha absorbido. Los procesos de teñido que tienen lugar en soluciones acuosas de tintes son siempre procesos de distribución entre dos fases: solución de tinte y sustrato sólido, y se basan en interacciones fisicoquímicas entre las moléculas de tinte y el sustrato. Estos procesos pueden ir acompañados de reacciones químicas entre las moléculas de colorante y el sustrato, como es el caso de los colorantes de tina y reactivos. En el caso de los tintes dispersos, en el proceso interviene una segunda fase sólida, es decir, las partículas dispersas del tinte. Estas partículas se disuelven en el agua y, por tanto, el transporte del colorante hacia el sustrato sólido tiene lugar de manera similar a la de los colorantes solubles en agua. A diferencia de estos dos casos, el teñido con pigmentos se basa en el “anclaje” mecánico de las partículas de pigmento sobre la superficie del sustrato (Clark, 2011).

El proceso de teñido en soluciones acuosas se puede dividir en cuatro etapas (Clark, 2011):

1. **Difusión por convección** del tinte en el baño de teñido durante la cual las moléculas de tinte individuales se mueven dentro de la fase líquida hacia la fibra. Este es un proceso relativamente rápido que puede acelerarse mediante el movimiento relativo de la solución de tinte y la fibra.

2. **Adsorción** del tinte sobre la superficie de la fibra donde las moléculas de tinte pasan de la fase líquida (solución de tinte) a la fase sólida (fibra). La superficie de la fibra se entiende aquí no solo como la superficie exterior visible de la fibra, que se define por el diámetro y la longitud de la fibra, sino también como la superficie de los poros que pueden penetrar profundamente en el interior de la fibra. Esta etapa define en gran medida la uniformidad del color del producto de uso final.
3. **Difusión molecular** del tinte desde la superficie de la fibra hacia el interior de la fibra. Este es un proceso lento cuya velocidad se puede aumentar elevando la temperatura de la solución de tinte. La temperatura más alta también ayuda a aumentar el hinchamiento de la fibra.
4. **Fijación** de moléculas de tinte sobre las moléculas de fibra mediante la formación de enlaces entre ambos. La estabilidad de la fijación depende del tipo de enlace que se haya formado.

1.7.4 Interacción fibra-colorante

En un proceso de teñido, el tinte se une a la fibra mediante algún tipo de fuerza, que puede ser de naturaleza física, química, mecánica u otras particulares. El momento en el cual ocurre esta unión pertenece a la etapa de **fijación** en el teñido. El modo de unión entre tinte y fibra es fundamental para predecir la solidez del color deseada a distintos factores externos como frotamiento, lavado, luz, etc., ya que la solidez y la calidad del textil teñido dependen en gran medida de la naturaleza de la unión entre el tinte y la fibra.

Independientemente del modo de unión, la distribución del tinte debe ser uniforme para garantizar un tono completo. Para lograrlo, el tinte debe migrar y difundir libremente; esto depende del tamaño y la forma de los poros de las fibras que deben dar paso a las moléculas de tinte adsorbidas. De hecho, los poros de las fibras pueden tener un tamaño más grande, pero pueden no ser compatibles con el tamaño y la forma del tinte. Es decir, a pesar de tener un volumen de poro general más grande, puede que no ayude a transportar la molécula de tinte a través de él.

De esta manera, la eficiencia del teñido es directamente proporcional al grado de difusión del tinte en el interior de la fibra. Un tinte que posea mayor afinidad por la fibra mejorará significativamente la tasa de deposición superficial y moderará la adsorción, pero la difusión hacia el interior de la fibra será más lenta. Sin embargo, la velocidad de difusión se puede mejorar abriendo la estructura de la fibra hasta cierto punto mediante el uso de un "agente de hinchamiento" para las fibras naturales o calentando las fibras artificiales para provocar el "movimiento browniano de las cadenas de polímeros", que rompe algunas fuerzas físicas comprometidas para unir cadenas de polímero y hace que la fibra sea menos resistente al tinte.

Interacción física

Los tintes son retenidos físicamente por la fibra a través de enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals. La solidez del textil teñido depende del tamaño de la molécula de tinte y su solubilidad en agua: cuanto mayor sea el tamaño y menor la solubilidad, mejor será la solidez.

Son ejemplos el teñido de celulósicos con colorantes directos, de tina, de azufre y de tina solubilizados; así como el teñido de fibras sintéticas con tintes dispersos. Los tintes directos son solubles en agua y provocan una mala solidez al lavado, mientras que los tintes de azufre y de tina son menos solubles en agua y de mayor tamaño, mostrando una buena solidez al lavado.

Interacción química

Tinte y fibra, ambos poseen los grupos reactivos opuestos necesarios para desarrollar la unión mediante un enlace químico. La naturaleza del enlace es principalmente iónica (electrovalente), aunque en algunos casos también se forman enlaces covalentes y coordinados.

La solidez de las tinturas depende del número de sitios reactivos que interactúan con la fibra; cuanto mayor sea el número de sitios de adsorción, mejor será la solidez al lavado.

Ejemplos de unión iónica son el teñido de seda con tinte ácido o básico, acrílico con tinte básico, nylon con tinte ácido, y poliéster con tinte básico si es teñible con tintes catiónicos o por otro lado con tintes directos, de tina, azufrados y reactivos si es teñible con tintes aniónicos. El teñido de algodón con tintes reactivos es un ejemplo de formación de enlaces covalentes entre el tinte y la fibra.

Interacción mecánica

Este tipo de interacción ocurre cuando el material colorante no posee un sitio reactivo, no tiene afinidad por la fibra y es insoluble en agua y otros solventes. El teñido se realiza generalmente en emulsión de aceite y agua junto con un aglutinante. El curado posterior establece una reticulación con el textil que atrapa los pigmentos en la superficie de la fibra. Aunque las propiedades de solidez son buenas, depende estrictamente de la longevidad de la película. La tela se vuelve más rígida, por ejemplo, al teñirse con pigmentos. El color es retenido mecánicamente por la fibra y no existe interacción entre el pigmento y la fibra.

Interacción fibra-complejo o “*in situ*”

Esta es la interacción de las mencionadas lacas. El tinte es incapaz de entrar en la matriz de la fibra por sí mismo debido a su estructura más grande, así como por su falta de afinidad y se produce *in situ* mediante la reacción de dos productos químicos diferentes en condiciones favorables. El primer componente se aplica al textil mediante el método exhaustivo o el método *padding*, seguido de la reacción del textil previamente tratado con el segundo componente. En algunos casos, los dos componentes se mezclan y se aplican simultáneamente; la reacción tiene lugar cuando la tela tratada se somete a un tratamiento posterior en condiciones favorables. El color deseado se desarrolla solo después del acoplamiento. El complejo coloreado (laca) se forma *in situ* y no puede salir de la fase de fibra.

Como ejemplos están el teñido de algodón con colores insolubles azoicos, minerales, de oxidación y ftalocianina. El color azoico insoluble se forma en el textil cuando se aplica naftol solubilizado sobre algodón seguido del paso del algodón naftolado a través de una base diazotizada. Los colores minerales se forman *in situ*, cuando se aplican diferentes sales metálicas por separado sobre el algodón y se convierten en sus óxidos. El negro de oxidación se desarrolla cuando la anilina se polimeriza dentro del algodón. Los colores de ftalocianina se forman cuando el azul alcián se mezcla con un complejo de cobre en un disolvente y se aplica; el algodón tratado se seca y polimeriza para formar un tinte azul de ftalocianina *in situ* (Chakraborty, 2015).

1.7.5 Métodos de teñido

Los textiles se pueden teñir en sus tres diferentes formas: fibra, hilo o tela (Chakraborty, 2015), o como prenda ya confeccionada y la aplicación del color se puede lograr mediante varios métodos, pero los tres métodos más comunes son (Clark, 2011):

- A. El teñido exhaustivo o por agotamiento (*batch*).
- B. El teñido continuo.
- C. El teñido por impresión.

También está el “teñido en masa” y el teñido por pigmentos, el primero consiste en el teñido de un polímero sintético antes de la formación de fibras y el segundo en la aplicación de pigmentos, como colorantes insolubles, en la superficie de la fibra mediante un aglutinante (Hunger, 2007).

A. Teñido exhaustivo o por agotamiento

En el teñido exhaustivo, el tinte, que es total o parcialmente soluble en el baño de teñido, se transporta a la superficie de la fibra por el movimiento del licor o por el movimiento del sustrato que se está tiñendo. El tinte se adsorbe sobre la superficie de la fibra e idealmente difunde al interior de la fibra. Se distinguen por lo tanto dos fases principales:

1. Fase de adsorción.
2. Fase de difusión.

Dependiendo del tinte que se utilice, las interacciones entre el tinte y la fibra pueden ser químicas o físicas (fijación). La mayoría de las veces también se aplica un gradiente de temperatura mediante el cual el teñido comienza a una temperatura cercana a la temperatura ambiente (30-40°C) y luego se incrementa lentamente hasta una temperatura final que depende de los tintes que se utilicen. La **Figura 1.19** muestra el perfil de teñido típico con las dos fases principales (Clark, 2011).

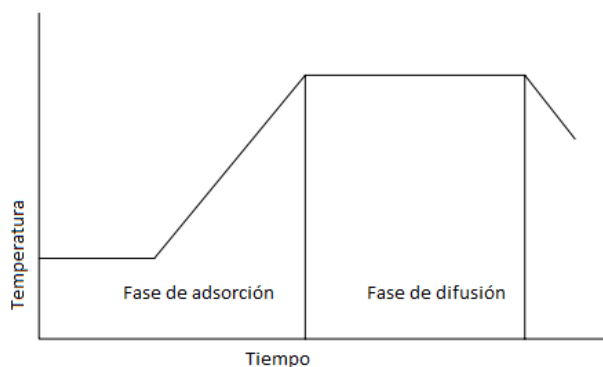


Figura 1.19: Perfil de teñido típico en el método exhaustivo (adaptado Clark, 2011).

En la preparación del baño de teñido se incluyen auxiliares que se elaboran tradicionalmente en porcentaje en peso con respecto al peso del sustrato que se está tiñendo.

Los pasos que se siguen son:

- 1) Los auxiliares se introducen primero en el baño de teñido y se dejan circular para permitir una concentración uniforme en todo el baño de teñido y en la superficie del sustrato.
- 2) A continuación, se introducen los tintes en el baño de teñido y se deja circular nuevamente antes de que se eleve la temperatura para obtener una concentración uniforme en todo el baño de teñido. La obtención de concentraciones uniformes tanto de auxiliares como de tintes es importante para asegurar una absorción pareja en el sustrato.
- 3) El proceso de teñido eventualmente termina en un equilibrio, donde la concentración de tinte en la fibra y en el baño de teñido no cambian significativamente. Se supone que el tinte adsorbido sobre la superficie del sustrato difundió por todo el sustrato dando como resultado un tono uniforme requerido por el cliente y que solo queda una pequeña concentración de tinte en el baño de teñido. Aquí es donde se compara el tono final del sustrato con el estándar. Si hay alguna desviación del tono requerido, se pueden hacer pequeñas adiciones de tinte al baño de teñido para lograr el tono requerido (Clark, 2011).

Condiciones del proceso operativo

- Generalmente se lleva a cabo usando soluciones diluidas de tintes, normalmente denominado “teñido de licor largo”, y puede involucrar relaciones de licor a sustrato de 8:1 hasta 30:1.
- Dependiendo de los tintes que se utilicen, durante la fase de difusión, se pueden realizar cambios en el pH del baño de teñido para facilitar la fijación covalente del tinte que ha difundido en el sustrato.
- La **velocidad de absorción de tinte (agotamiento)** puede variar de tinte a tinte y dependerá de sus propiedades químicas y físicas junto con el tipo, forma y estructura del sustrato que se está tiñendo.
- Los tintoreros desean lograr el mayor agotamiento posible para minimizar la concentración de tinte residual en el efluente y aumentar la reproducibilidad de un lote a otro, cumpliendo al mismo tiempo con el tono requerido por el cliente.
- La velocidad de teñido también depende de la concentración de tinte, la proporción de licor, la temperatura del baño de teñido y la influencia de los auxiliares (Clark, 2011).

Hay dos tipos de maquinaria disponibles para el teñido por agotamiento (Clark, 2011):

- a) máquinas en las que el sustrato permanece estacionario y se hace circular el licor de tinte (en inglés *circulating machines*)
- b) máquinas en las que circulan tanto el sustrato como el licor de tinte (en inglés *circulating-goods machines*)

El método por agotamiento es aplicable a cualquier forma de textil: fibra, hilo o tela (Chakraborty, 2015) y también para prendas ya confeccionadas (Lavado, 2012). En cuanto a tintes, los tintes con una afinidad relativamente alta y una difusión lenta son generalmente más apropiados para el teñido por agotamiento (Shang, 2013).

B. Teñido continuo

El teñido continuo es un proceso mediante el cual el teñido de la tela y la fijación del tinte se llevan a cabo de forma continua en una operación simultánea. Esto se logra tradicionalmente usando un sistema de línea de producción donde las unidades se ensamblan en líneas de pasos de procesamiento consecutivos; esto puede incluir tanto pretratamientos como postratamientos al teñido.

La aplicación de tinte se puede realizar por aplicación directa, mediante la cual el licor de tinte se rocía o imprime sobre el sustrato, o por inmersión continua de la tela en un baño de teñido y eliminación del exceso de licor de tinte mediante rodillos de compresión (**foulardado o padding** del inglés) (Clark, 2011).

En el proceso de foulardado (**Figura 1.20**) se utiliza una máquina que posee una serie de cilindros o rodillos que obligan al sustrato a pasar por una cubeta (similar a una canoa, llamada *pad trough* en inglés) que contiene el licor de tinte. Se impregna por lo tanto el sustrato en el licor de tinte y posteriormente se escurre el líquido sobrante sobre la cubeta por medio de presión entre los cilindros (Mejia, 2015).

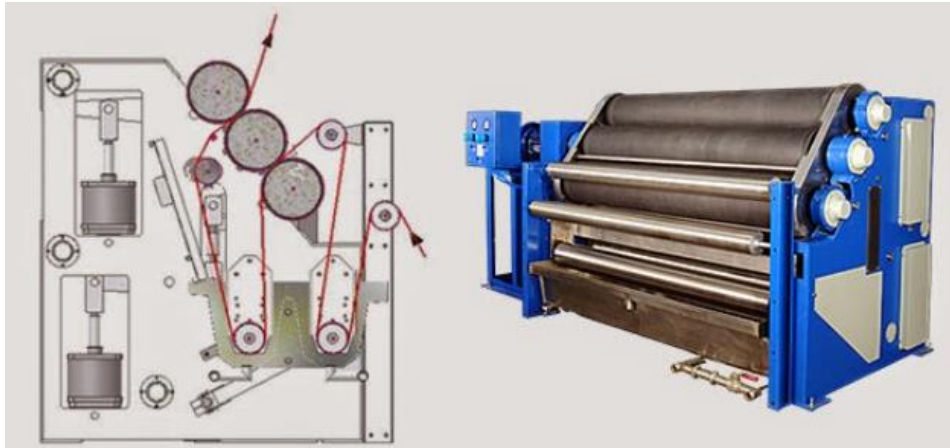


Figura 1.20: Bosquejo lateral y fotografía frontal de un foulard de fabricación eslovaca (Mejia, 2015).

Para obtener una fijación uniforme de los tintes sobre el sustrato, es preferible secar el tejido después del foulardado y antes de pasar al siguiente proceso. El equipo de secado funciona normalmente por calor infrarrojo o por flujo de aire caliente y no debe estar en contacto directo con el sustrato para evitar marcas en el mismo y ensuciar el equipo (Clark, 2011).

Después de la fijación, los sustratos generalmente se lavan para eliminar el tinte no fijado y los auxiliares (Clark, 2011). La **Figura 1.21** muestra el foulard en un sistema continuo junto al secado y lavado.

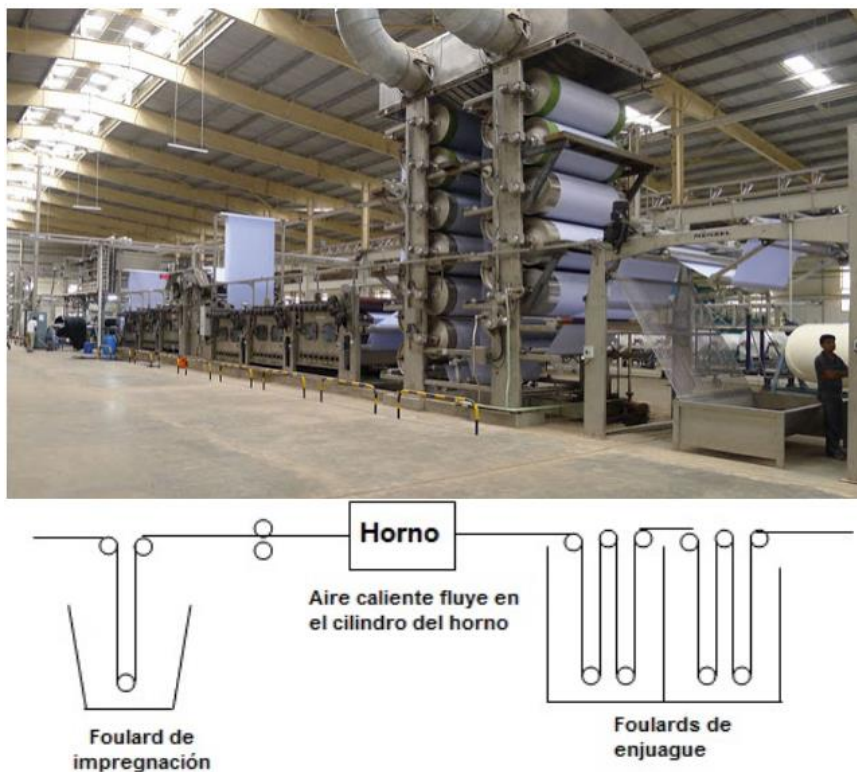


Figura 1.21: Fotografía y esquema del foulard en un sistema continuo junto al secado y lavado (Mejia, 2015).

Condiciones del proceso operativo

- La tela se trata abierta a lo ancho y se debe tener cuidado de no estirarla (Clark, 2011).
- La velocidad de funcionamiento determina el **tiempo de permanencia** (*dwell time*) en la unidad de tratamiento (Hunger, 2007).
- Las interrupciones provocan que la tela se estropee.
- El tiempo de permanencia en la cubeta se ajusta de acuerdo a la velocidad de hinchamiento de la fibra.
- Es importante que el sustrato se humedezca completamente a medida que pasa por el licor de tinte para minimizar el desnivel (Clark, 2011).
- La cantidad de licor de tinte retenida por el sustrato está gobernada por la presión de los rodillos de presión y la construcción del sustrato.
- La cantidad de licor retenido se denomina retención o *pick up* del inglés, siendo preferible una retención baja ya que esto minimiza la migración de licor de tinte en el sustrato y ahorra energía durante el secado.
- La fijación se realiza bajo varias condiciones dependiendo del tinte y el sustrato involucrados. Generalmente se usa vapor saturado a 100 °C para la mayoría de los tintes.

Los métodos continuos y semicontinuos se usan para teñir textiles de mayor longitud o en mayor cantidad y lograr tener el mismo tono en todas partes (Chakraborty, 2015). En cuanto a los tintes, a diferencia del teñido por agotamiento, los tintes con baja afinidad y difusión rápida son más adecuados para los métodos de teñido continuo (*padding*), (Shang, 2013).

C. Teñido por impresión

Existe una gran cantidad de métodos para aplicar tintes mediante técnicas de impresión. El método más común es la impresión directa mediante la cual los tintes se aplican en forma de pasta de impresión que contiene espesantes y auxiliares. La pasta de impresión se aplica a la tela mediante un rodillo, en el caso de cilindros grabados, o mediante pantallas en el caso de serigrafía plana o rotativa (Clark, 2011). La aplicación mediante pantallas es la técnica dominante (Hunger, 2007).

Condiciones del proceso operativo

- Después de la impresión, las impresiones se secan y se cuecen al vapor de manera similar a los procesos utilizados para el foulardado, dependiendo de los tintes que se impriman.
- Cada color del diseño requiere su propia pantalla, por lo que las máquinas de impresión pueden ocupar una cantidad significativa de espacio, especialmente una máquina de pantalla plana.
- La impresión con pigmentos implica el uso de aglutinantes para adherir el pigmento a la superficie del sustrato y generalmente solo requieren secado/curado después del proceso de impresión.

Un método reciente, llamado impresión *ink-jet* (Figura 1.22) se está convirtiendo en un método popular para producir diseños estampados en telas. Las velocidades de producción no son tan rápidas como la serigrafía rotativa, con máquinas funcionando a 20-30 m/min dependiendo de la complejidad del diseño que se imprime. La impresión *ink-jet* no presenta problemas con los tintes solubles para sustratos de impresión como algodón, nylon, lana, etc., pero los tintes dispersos y pigmentos deben dispersarse finamente dentro de la tinta de impresión para evitar el bloqueo de las boquillas de *ink-jet*, lo que puede ser costoso para reemplazar y requiere mucho tiempo para desbloquear (Clark, 2011).

BLOQUE I: Industria Textil

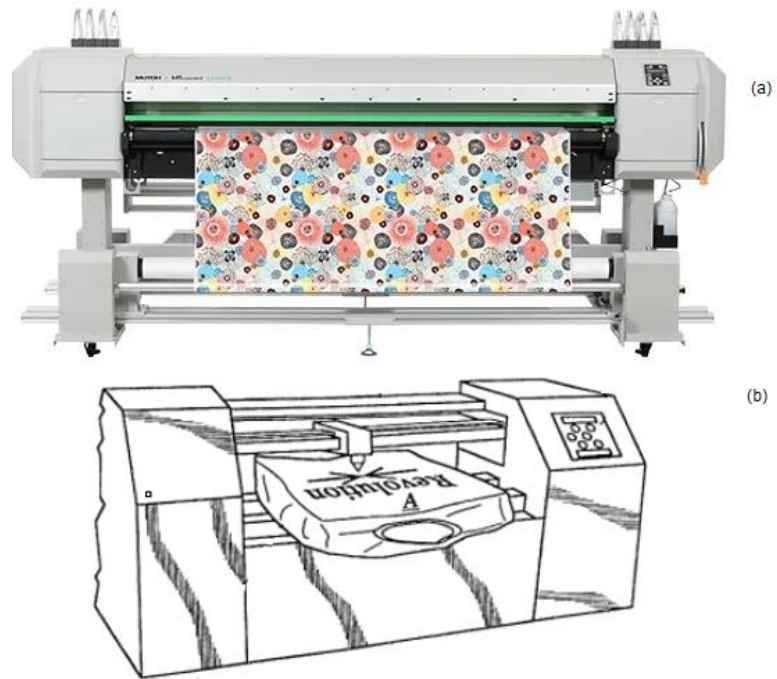


Figura 1.22: Fotografía de un sistema ink-jet (a) y bosquejo (b) (Fibre2Fashion; Rhome, 2000).

1.8 Efluentes generados por la industria textil

1.8.1 Introducción: Efluentes líquidos coloreados

Los efluentes industriales volcados al medio ambiente provocan diferentes impactos sobre este en función de su naturaleza. Algunas industrias se caracterizan por liberar grandes cantidades de efluentes altamente coloreados al ambiente (**Tabla 1.15**), (Rosales Soro, 2018). Como se mencionó en la sección anterior, sobre la ecotoxicidad de los colorantes, los efluentes líquidos coloreados producen varios impactos ambientales y de los cuales se volverá a hablar más adelante. Debido a esto, durante el tratamiento de un efluente coloreado se debe prestar especial atención a la reducción o eliminación del color.

Tabla 1.15: Cantidad de efluentes generados por algunas industrias en $\text{m}^3 \text{t}^{-1}$ (tonelada) y concentraciones de color.

Industria	Efluente generado ($\text{m}^3 \text{t}^{-1}$)	Concentración color (HU)
Azucarera	0,4 $\text{m}^3 \text{t}^{-1}$ caña triturada	150-200
Cervecería	0,25 $\text{m}^3 \text{t}^{-1}$ cerveza	200-400
Pulpa y papel	175 $\text{m}^3 \text{t}^{-1}$ papel	100-600
Curtido	28 $\text{m}^3 \text{t}^{-1}$ piel	400-500
Destilería	12 $\text{m}^3 \text{t}^{-1}$ alcohol	200-300
Textil	120 $\text{m}^3 \text{t}^{-1}$ fibra	1100-1300

Como se observa en la **Tabla 1.15**, dentro de las industrias comparadas, con $120 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}$ la industria textil es la segunda de mayor impacto en cuanto a volumen de efluentes generados pero sus efluentes son los más coloreados (medido en unidades Hazen, explicadas en la sección siguiente).

1.8.2 Métodos de medición de color

Terminología según “Standard methods for the examination of water and wastewater”

El término "color" se utiliza aquí para referirse al **color verdadero**, es decir, el color del agua de la que se ha eliminado la turbidez. Las partículas coloidales y las partículas suspendidas más grandes dispersan la luz interfiriendo con la determinación de las medidas de color verdadero en el Método estándar 2120B y en los procedimientos espectrofotométricos de los Métodos estándar 2120C-F. El término "**color aparente**" incluye no solo el color debido a sustancias en solución, sino también el debido a la materia en suspensión. El color aparente se determina en la muestra original sin filtración. En algunas aguas y aguas residuales, el color aparente es aportado principalmente por material coloidal o en suspensión (Baird & Bridgewater, 2017).

Métodos estándar

Como se mencionó previamente los métodos estándar para mediciones de color según los *Standard methods for the examination of water and wastewater* son los métodos: 2120B; 2120C; 2120D; 2120E y 2120F. El método 2120B es un método de comparación visual, mientras que los métodos 2120C-F son todos espectrofotométricos pero que varían en la técnica. De esta manera el método 2120C es de longitud de onda única, el 2120D es de longitud de onda múltiple, el 2120E se basa en los valores triestímulo (que son un conjunto de tres números: X, Y, Z, obtenidos de un espectrofotómetro o colorímetro que, cuando se combinan matemáticamente, permiten obtener parámetros colorimétricos que describen cómo el ojo humano percibe un color determinado) y por último el 2120F

está basado en una escala utilizada por el *American Dye Manufacturers Institute* (ADMI). Estos métodos de medición de color se discuten con mayor detalle en el **Anexo II**.

Los métodos 2120B y C son aplicables a la medición del color causado principalmente por materia orgánica natural. Las medidas se aplican a todas las aguas superficiales y subterráneas; aguas residuales, tanto domésticas como industriales; y especialmente aguas potables. Si bien todos los métodos (2120B-F) son adecuados para mediciones de color verdadero, para mediciones de color aparente se utiliza únicamente el 2120B; en tales casos, se determina tanto el color verdadero como el aparente. Para comparar entre laboratorios, se calibra el 2120B (colorimétrico visual) con 2120C (espectrofotométrico a longitud de onda única). Los métodos 2120D-F permiten medir el color de cualquier sustancia química disuelta que dé la apariencia de color en el rango de longitud de onda de la luz visible. Son especialmente aplicables a aguas coloreadas y aguas residuales que tienen características de color diferentes, pero sin excluir, los estándares de platino-cobalto (Baird & Bridgewater, 2017).

Unidades Hazen (HU)

La escala Hazen de medición de color es una escala definida por Allen Hazen en 1892, para la *American Public Health Association* (APHA). Esta escala de color se conoce con tres nombres: escala APHA, Pt-Co y Hazen. El índice se desarrolló como una forma de evaluar los niveles de contaminación en las aguas residuales. Desde entonces se ha expandido a un método común de comparación de la intensidad de las muestras teñidas de amarillo. El método fue desarrollado para el análisis de color en aguas naturales con apariencia amarillo-marrón, no es aplicable a aguas con diferentes colores (NHMRC, 2018) y se basa en diluciones de una solución de platino-cobalto de 500 ppm (HunterLab, 2015). El color producido por 1 mg de Pt/L (como K_2PtCl_6) en presencia de 2 mg/L de cloruro de cobalto (II) hexahidratado es la unidad estándar de color y se expresa en unidades Hazen (HU) o mg/L de Pt/Co (Mitchell & McDonald, 1991). La ASTM (*American Society for Testing and Materials*) tiene una descripción y procedimientos detallados en la Designación ASTM D1209 "Standard Test Method for Color of Clear Liquids (Platinum-Cobalt Scale)" (HunterLab, 2015). En el libro "*Standard methods for the examination of water and wastewater*" corresponde al método estándar 2120B denominado "*Visual Comparison Method*" (ver Anexo II) (Baird & Bridgewater, 2017).

El método Hazen es adoptado como método de referencia por organizaciones que establecen estándares para la evaluación de la calidad del agua, como la *International Organization for Standardization and the European Committee for Standardization* (1994), *World Health Organization* (1984) and *American Public Health Association* (1992) (Hongve & Åkesson, 1996).

Unidades TCU

La unidad de medida estándar es la unidad Hazen (HU), la unidad de color que a menudo se cita como unidad de color verdadero, UCV, o TCU (del inglés *true colour unit*) es numéricamente idéntica a los HU, es decir, 1 mg/L de Pt/Co de la escala de Hazen = 1HU y equivale a 1TCU, (Hongve & Åkesson, 1996; NHMRC, 2018).

1.8.3 Efluentes textiles

El efluente de tintura vertido por la industria textil se considera una de las principales causas que llevan a la continua disminución del agua dulce. Se informa que casi el 25% de los efluentes industriales provienen de la tintura de textiles. Dependiendo de la naturaleza de los tintes, existen aproximadamente 100.000 tipos de tintes disponibles comercialmente para teñir textiles (Xia et al., 2020). Esto lleva a que la industria textil utilice dos tercios del mercado total de colorantes sintéticos

a nivel mundial y por lo tanto sea la principal fuente emisora de colorantes al medio ambiente. El teñido es el paso principal responsable de colorear las aguas residuales textiles, una vez que el agua es un participante directo en el mecanismo esencial de interacción tinte-fibra (Brião et al., 2018). La causa es que en el proceso de tinción entre el 2 y el 50% del colorante aplicado se pierde, debido, entre otras razones, a la falta de afinidad entre las fibras y las moléculas de tinte (agotamiento de la fibra textil), lo que provoca que terminen en las aguas residuales que se liberan finalmente al medio ambiente (Xia et al., 2020; Rosales Soro, 2018).

Las industrias textiles típicamente generan 100-150 m³ de efluente por tonelada de producto terminado, con un promedio de 100 Kg de **demanda química de oxígeno (DQO)** por tonelada de tela producida. Sin embargo, los métodos para la reducción de la DQO en estos efluentes están bien establecidos. Por el contrario, la eliminación del color es a menudo más complicada ya que los colorantes son considerados compuestos xenobióticos y extremadamente recalcitrantes (Rosales Soro, 2018).

1.8.4 Características y composición de efluentes textiles

La composición de los efluentes textiles varía según el colorante empleado, las telas tratadas y los diferentes procesos de tinción usados. Estos efluentes varían en color, tipo de colorantes empleados, **demanda bioquímica de oxígeno (DBO)**, DQO, pH, color, conductividad, etc., por lo que son muy difíciles de caracterizar. Algunos valores de referencia se observan en la **Tabla 1.16**.

Tabla 1.16: Rangos característicos de parámetros físico-químicos en efluentes textiles típicos (modificado de Rosales Soro, 2018 y Gürses et al., 2016).

Efluente Textil	Gürses et al. (2016)	Khatri et al. (2015)	Priya & Selvan, (2017)
Parámetros	Valores		
pH	2-14	9,8-11,8	7,5-10,5
Temperatura (°C)	35-45	-	-
DBO ₅ (mg/L)	110-5500	900	180
DQO (mg/L)	131-17900	1700	450
Sólidos disueltos totales (TDS) (mg/L)	47,9-6106	6500	1700
Sólidos suspendidos totales (TSS) (mg/L)	64-23900	-	-
Color (Pt-Co)	>200	-	-
Turbidez (NTU)	15-5700	-	-
Conductividad (mS cm ⁻¹)	-	12,5	3,5

Además, los efluentes generados durante la tinción de las fibras suelen incluir hidróxido de sodio y almidón, empleados para fortalecerlas e incrementar la resistencia a la tensión, el lustre, el brillo, la afinidad por el colorante, etc. Es por esto que dichas sustancias, por lo general, forman parte de la composición de los efluentes textiles simulados (Rosales Soro, 2018).

1.8.5 Efectos ambientales de los efluentes textiles

Los efluentes textiles que son volcados en los cuerpos de agua contienen una gran cantidad de contaminantes que resultan perjudiciales para el medio ambiente si se liberan sin el tratamiento adecuado. Estos efluentes pueden causar efectos nocivos tanto directos como indirectos (**Tabla 1.17**) (Rosales Soro, 2018).

Tabla 1.17: Efectos directos e indirectos que causan los efluentes textiles en cuerpos de agua (modificado de Rosales Soro, 2018).

Efecto	
Directo	Indirecto
<ul style="list-style-type: none"> • Bloqueo al paso de la luz visible. • Aumento de la materia orgánica disuelta. • Problema estético por el cambio de color del agua. • Contaminación de aguas subterráneas debido a la filtración a través del suelo. 	<ul style="list-style-type: none"> • Toxicidad de los colorantes y sus productos de degradación para la flora y fauna acuática y consecuente riesgo para la cadena trófica. • Afección de la fotosíntesis y la actividad fotoquímica. • Disminución en la concentración de oxígeno disuelto. • Efecto inhibitorio en el crecimiento de microalgas, plantas acuáticas, microorganismos, peces y mamíferos. • Eutrofización. • Impedimento de la re-oxigenación en corrientes receptoras.

Los colorantes están diseñados para ser estables frente a la luz, agentes químicos y condiciones de lavado, por lo tanto, sin un adecuado tratamiento pueden permanecer en el medio ambiente por largos períodos (Bulacio Gil, 2018). El problema está en que esta resistencia a la degradación hace que sea difícil su tratamiento. Por ejemplo, para los colorantes azoicos, los industrialmente más importantes, el carácter de atractor de electrones de los grupos azo genera deficiencia de electrones y hace que los compuestos azo sean menos susceptibles al catabolismo oxidativo. Por lo tanto, la mineralización completa de los colorantes azoicos generalmente requiere condiciones anaeróbicas-aeróbicas secuenciales. Debido a esto, con tratamientos biológicos tradicionales, actualmente utilizados para los efluentes de plantas de procesamiento de colorantes, no se logra una eficiente eliminación de los mismos. Como consecuencia, los colorantes a menudo se encuentran químicamente invariados en el efluente de las plantas de tratamiento de aguas residuales; y estos pueden contaminar el agua potable y/o concentrarse en el lodo causando un problema en su eliminación (Bafana et al., 2011; Carneiro et al., 2010). Además, esta persistencia trae el riesgo que puedan bioacumularse o biomagnificarse en la cadena trófica (Bulacio Gil, 2018).

No solamente los tratamientos biológicos convencionales no logran una eficiente eliminación de los colorantes sino que pueden generar aminas aromáticas recalcitrantes como subproductos, que son más tóxicas que la molécula del colorante original. (Benkhaya, 2020).

1.8.6 Normativas de liberación de efluentes textiles

En países como India existen requisitos estrictos para la descarga de las aguas residuales textiles (Tabla 1.18). Normalmente los estándares de descarga de aguas residuales comprenden numerosos parámetros, debido a la variación en las materias primas utilizadas, procesos y equipos utilizados (Rosales Soro, 2018).

Tabla 1.18: Parámetros permitidos para la descarga de efluentes textiles en India (Rosales Soro, 2018).

Parámetros	Valores permitidos
pH	6,9
DBO (mg L ⁻¹)	30
DQO (mg L ⁻¹)	250
Sólidos disueltos totales (mg L ⁻¹)	2000
Sulfito (mg L ⁻¹)	2
Cloruro (mg L ⁻¹)	500
Calcio (mg L ⁻¹)	75
Magnesio (mg L ⁻¹)	50

En nuestro país, en la provincia de Buenos Aires, existe la **Ley 5965** o ley de control de contaminación hídrica que lleva por nombre completo “Ley de protección a las fuentes de provisión y a los cursos y cuerpos receptores de agua y a la atmósfera”, pero siendo necesario tratar en forma diferente la contaminación del agua y la del aire, se encararon ambos aspectos por decretos reglamentarios distintos. Para los efluentes gaseosos, rige actualmente el decreto 1074/18. Para efluentes líquidos se tenía el decreto reglamentario 2009/60 modificado por su similar 3970/90. En su primer artículo establece el glosario de términos donde se definen lo que se entiende por: “contaminación”, “vertido”, “cuerpo receptor”, “descarga”, “efluente”, entre otros. En su artículo 4 detalla sobre las condiciones mínimas que deberán reunir las descargas directas o indirectas a cursos o fuentes de agua. Entre estas, la única mención a efluentes coloreados es en el inciso e) el cual establece textualmente:

“No se admitirá la descarga de sustancias nocivas mal olientes, inflamables, explosivas o capaces de producirlas. Tampoco se aceptarán efluentes muy coloreados”.

Actualmente para aguas y los parámetros de descarga admisibles en la provincia de Buenos Aires se usa la **resolución 336/03** que resuelve el directorio de la **Autoridad de Agua de la provincia de Buenos Aires** (y para los permisos la resolución 2222/19). En esta resolución 336/03 se establecen las normas para el vertido de efluentes líquidos. En su Anexo 1 presenta una categorización de diferentes ramas industriales cuyos efluentes no deben disponerse en pozos absorbentes presentando el nivel de riesgo asociado. En el Anexo 2, establece los parámetros de calidad de las descargas límites admisibles para cada grupo (**Tabla 1.19**).

BLOQUE I: Industria Textil

Tabla 1.19: Parámetros de calidad de las descargas límites admisibles para la provincia de Buenos Aires.

GRUPO	PARAMETRO	UNIDAD	CODIGO TÉCNICA ANALITICA	LIMITES PARA DESCARGAR A:			
				Colectora Cloacal	Cond. Pluv. o cuerpo de agua superficial	Absorción por el suelo (h)	Mar Abierto
I	Temperatura	°C	2550 B	≤45	≤45	≤45	≤45
	pH	upH	4500 H+ B	7,0-10	6,5-10	6,5-10	6,5-10
	Sólidos Sedim 10 Min (2)	ml/l	Cono Imhoff	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
	Sólidos Sedimen.2 Horas (2)	ml/l	Cono Imhoff	≤5,0	≤1,0	≤5,0	≤5,0
	Sulfuros	mg/l	4500 S=D	≤2,0	≤1,0	≤5,0	NE (c)
	S.S.E.E. (1)	mg/l	5520 B (1)	≤100	≤50	≤50	≤50
	Cianuros	mg/l	4500 CN C y E	≤0,1	≤0,1	Ausente	≤0,1
	Hidrocarburos Totales	mg/l	EPA 418.1 ó ASTM3921-85	≤30	≤30	Ausente	≤30
	Cloro Libre	mg/l	4500 Cl G (DPD)	NE	≤0,5	Ausente	≤0,5
	Coliformes Fecales (f)	NMP/100ml	9223 A	≤20000	≤2000	≤2000	≤20000
II	D.B.O.	mg/l	5210 B	≤200	≤50	≤200	≤200
	D.Q.O.	mg/l	5220 D	≤700	≤250	≤500	≤500
	S.A.A.M.	mg/l	5540 C	≤10	≤2,0	≤2,0	≤5,0
	Sustancias fenólicas	mg/l	5530 C	≤2,0	≤0,5	≤0,1	≤2,0
	Sulfatos	mg/l	4500 SO4 E	≤1000	NE	≤1000	NE
	Carbono orgánico total	mg/l	5310 B	NE	NE	NE	NE
	Hierro (soluble)	mg/l	3500 Fe D	≤10	≤2,0	≤0,1	≤10
	Manganeso (soluble)	mg/l	3500 Mn D	≤1,0	≤0,5	≤0,1	≤10

La **Tabla 1.19** continúa para un grupo III que incluye metales y plaguicidas y un grupo IV que regula distintas cantidades de nitrógeno (total, amoniacal, y orgánico) y fósforo. Ningún grupo especifica sobre límites de unidades de color sin aclarar tampoco cuantitativamente a partir de qué valor un efluente es “muy coloreado” como se menciona en el antiguo Decreto 2009/60, Art. 4, inciso e). Por lo tanto, para la provincia de Buenos Aires, no existe una legislación que regule la concentración de colorantes emitidos.

Sin embargo, comparando con otras provincias, para **Mendoza** por ejemplo, el tribunal administrativo del departamento general de irrigación resuelve el reglamento general para el control de contaminación hídrica provincial con la última modificación realizada por la **resolución 52/20**. Textualmente dice:

1. “Apruébase el texto ordenado de la Res. 778/96 HTA con las modificaciones incorporadas por las Resoluciones n°389/97; 627/00; 647/00; 715/00; 151/10; 734/12; 81/18; 638/19 y 51/20 HTA, la que quedará redactada como se indica a continuación:”

BLOQUE I: Industria Textil

En el Art. 1 establece el ámbito de aplicación: “El presente Reglamento regulará en todo el ámbito de la Provincia de Mendoza la protección de la calidad de las aguas del dominio público provincial, dentro de la competencia fijada por la Ley General de Aguas y Leyes 4035, 4036, 5961, 6044 y 6405.”

En sus Artículos siguientes establece sus objetivos y principios generales y de nuestro interés en su Anexo 1 establece las normas para vertido de líquidos a cuerpos receptores. En su Art. 1º establece los parámetros máximos permitidos y tolerados para los vertidos directos e indirectos al dominio público hidráulico, listando los límites para parámetros físicos, químicos, biológicos y orgánicos, y pesticidas. Entre los cuales, en sus parámetros físicos, el ítem 1 especifica con respecto al parámetro de “**Color Verdadero**” medido en unidades **UCV** (unidad de color verdadero) medido sobre el efluente filtrado. El máximo permitido son 70 UCV y el máximo tolerable son 100 UCV. También aclara que el método de análisis es el colorimétrico visual según el método estándar 2120-Color B.

Interesante es notar que en la resolución 778/96 original el límite máximo permitido era 12 UCV y el máximo tolerable eran de 18 UCV.

Los límites establecidos por la resolución 52/20 para los demás parámetros de interés se muestran en la **Tabla 1.20**.

Tabla 1.20: Parámetros físicos, químicos y biológicos máximos permitidos y tolerados para los vertidos directos e indirectos al dominio público hidráulico en Mendoza de acuerdo a la actual Resolución 52/20 en el Art. 1 del Anexo 1 a).

Parámetro	Unidades	Método de Análisis	Método Estándar	Máximo permitido	Máximo tolerable
Color Verdadero	UCV	Colorimétrico Visual	2120-Color B	70	100
pH	Nro.	Método Electrométrico	4500-H+. B	6,5 a 8,5	5,5 a 9,0
DBO	mg/L	Prueba de DBO en 5 días	5210. A	30	120
DQO	mg/L	Método de reflujo abierto. Método reflujo cerrado titulométrico o colorimétrico	5220.B	75	250
			5220.C		
			5220.D		
Sólidos disueltos totales	-	-	-	-	-
Sulfito	-	-	-	-	-
Cloruro	mg/L	Titulométrico (Mohr)	4500-CI. B	300	500
Calcio	-	-	-	-	-
Magnesio	-	-	-	-	-

Los sólidos disueltos totales bajo tal denominación no son reglamentados en la resolución 52/20, sí se reglamentan los sólidos sedimentables, los sólidos sedimentables compactados, los sólidos solubles en éter etílico y los sólidos suspendidos totales. Tampoco los metales calcio y magnesio ni los sulfitos (sí están los sulfatos y sulfuros). Pero en el Art. 2 de este Anexo 1 a) establece que todos los parámetros que no estén incluidos en el Art. 1 deberán respetar los valores que para agua potable establece la Organización Mundial de la Salud (OMS), o que específicamente indique Superintendencia.

2. Subproductos Agroindustriales

2.1 Definición y clasificación

Entre los diferentes enfoques que existen para definir a la “**agroindustria**” se dice que es una “actividad que integra la producción primaria agrícola, pecuaria o forestal, el proceso de beneficio o transformación, así como la comercialización del producto, sin dejar de lado los aspectos de administración, mercadotecnia y financiamiento”. Dicho en otros términos, es una actividad económica que combina el proceso productivo agrícola con el industrial para generar alimentos o materias primas semi-elaboradas destinadas al mercado. También se dice que constituye una parte del sector industrial que se dedica a producir y/o transformar, almacenar y comercializar productos provenientes del campo (Saval, 2012).

Con cierta frecuencia al hablar sobre el tema utilizamos en forma indistinta los términos: **subproductos, residuos y desechos**, sin importar que existe una diferencia conceptual entre ellos (Saval, 2012).

En general, un **subproducto** queda definido como aquel producto no principal obtenido en un determinado proceso y que tiene o puede tener determinadas aplicaciones o aprovechamientos. De hecho, lo que para una industria es un subproducto para otra puede constituir una de las materias primas de su proceso productivo, obteniendo a su vez un producto principal. (Llop, 2016).

En otras palabras, un “**subproducto**” es un producto secundario, bien conocido, generalmente útil, comercializable y por lo tanto con valor agregado, que resulta de un proceso industrial. El término “**residuos**”, se aplica a aquellos que pueden tener o no un valor comercial, porque son poco comunes o porque se generan en bajas cantidades, sin embargo, algunos de sus constituyentes aún en baja proporción, le pueden conferir algún interés para su utilización. Desde este punto de vista, **los términos “subproducto” y “residuo” podrían utilizarse como sinónimos, no así el término “desecho”**, que está referido a aquellos materiales que no tienen algún valor comercial, ni poseen atributos de interés para ser utilizados en algún proceso, por lo que se consideran como basura y se les debe dar una disposición final (Saval, 2012).

A partir del marco de referencia anterior, se puede entonces decir que los **residuos o subproductos agroindustriales** son materiales en estado sólido o líquido que se generan a partir del consumo directo de productos primarios o de su industrialización, y que ya no son de utilidad para el proceso que los generó, pero que son susceptibles de aprovechamiento o transformación para generar otro producto con valor económico, de interés comercial y/o social (Saval, 2012).

Según Aguilera (1989), los **subproductos agroindustriales** proceden del tratamiento industrial de productos agrícolas tales como semillas de oleaginosas, cítricos, caña de azúcar, granos de cereales, aceitunas, etc., o bien de las industrias cárnica y pesquera. Su localización geográfica preferente se asocia a las áreas industriales específicas (Aguilera, 1989).

Los subproductos se pueden clasificar siguiendo diferentes criterios:

- A. Según su composición nutritiva.
- B. Según el origen.
- C. Según su contenido de humedad.

A. Según su composición nutritiva

Según su composición nutritiva, se pueden clasificar en dos categorías fundamentales (**Tabla 2.1**): recursos utilizables por su capacidad para proporcionar nitrógeno; y recursos energéticos. Estos se clasifican en cuatro grupos, atendiendo a la naturaleza y presencia relativa de sus carbohidratos y a su contenido en nitrógeno. Un quinto grupo está formado por recursos de naturaleza fundamentalmente lipídica (Aguilera, 1989).

Tabla 2.1: Clasificación de los subproductos agroindustriales según su composición nutritiva

<p>A. Recursos ricos en nitrógeno</p> <p>B. Recursos energéticos:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Grupo 1: Subproductos ricos en carbohidratos estructurales y de bajo contenido en nitrógeno. • Grupo 2: Subproductos ricos en carbohidratos estructurales y en nitrógeno. • Grupo 3: Subproductos de bajo contenido en carbohidratos estructurales y en nitrógeno. • Grupo 4: Subproductos de bajo contenido en carbohidratos estructurales y ricos en nitrógeno. • Grupo 5: Subproductos ricos en lípidos

Grupo 1: corresponde a subproductos ricos en lignocelulosa y de bajo contenido en nitrógeno. A este grupo pertenecen recursos tales como bagazo de caña de azúcar, orujos y pulpas de aceitunas, orujos de uva, pulpas de café, etc. Su uso se dirige a la alimentación de rumiantes y su digestibilidad es baja.

Grupo 2: corresponde a subproductos ricos en lignocelulosa y en nitrógeno. Su utilización está dirigida mayoritariamente, aunque no exclusivamente, a la alimentación de rumiantes y debe ir precedida de un tratamiento que elimine o reduzca el riesgo de patogenicidad. Su composición química es muy diversa, pero muestra invariablemente una alta proporción de nitrógeno en relación con la energía potencialmente utilizable, si bien su degradabilidad oscila ampliamente.

Grupo 3: comprende recursos de bajo contenido tanto en fibra como en nitrógeno. Su digestibilidad es muy elevada. Pertenecen a este grupo subproductos de la industria azucarera (melazas de caña y de remolacha); de la industria conservera y alimentaria (pulpas de cítricos). Su utilización preferente debe dirigirse a la alimentación de rumiantes.

Grupo 4: formado por recursos de bajo contenido en fibra, consecuentemente, de alta digestibilidad y elevada riqueza en nitrógeno. Pertenecen a este grupo ciertos subproductos de la industria cervecera (bagazo de cerveza); azucarera (coronas y pulpa de remolacha); subproductos de molinería, etc. En general, su utilización no presenta ningún problema nutricional y puede ir dirigida tanto a animales monogástricos como rumiantes, con alguna excepción. Pueden alcanzar proporciones elevadas como componentes de dietas equilibradas. Las dificultades más serias para el empleo de alguno de ellos residen en problemas de almacenamiento, manejo y elevado contenido en agua que encarece su transporte y aconseja su uso en explotaciones cercanas al lugar de producción.

Grupo 5: incluye las grasas animales y también los aceites vegetales, ambos encuentran utilización preferente en dietas para monogástricos.

B. Según el origen

Según su origen se pueden clasificar como provenientes: de la industria alimentaria; de la industria no alimentaria; residuos de cultivos y residuos animales (Mirzaei-Aghsaghali & Maheri-Sis, 2008). Se pueden seguir categorizando como provenientes de (Ajila et al., 2012):

- **Industria de la molienda:** tales como salvado, harina de desecho, residuos resultantes de procesos de limpieza de granos, gérmenes de trigo, maíz y centeno, cáscaras de algunas semillas, legumbres, cebada y trigo sarraceno.
- **Industria de almidón e industria azucarera:** tales como pulpa de remolacha, melaza, pulpa de papa, bagazo remanente de la extracción de almidón de tubérculos (papa y mandioca) y otros residuos de semillas después de la extracción de almidón.
- **Industria de fermentación:** consisten principalmente en cereales, melazas, solubles de destilería de la fermentación de cereales y papa, levaduras de cerveza y vino, bacterias y biomasa de hongos como residuo para la producción de ácidos láctico y cítrico y otros ácidos orgánicos, así como granos usados y brotes de malta en las cervecerías.
- **Industria de frutas y verduras:** incluyen productos derivados del pelado de hortalizas, orujos y semillas de frutas, entre otros. La principal fuente de residuos en la industria de procesamiento de frutas y verduras se ilustra en la **Tabla 2.2**. De especial interés aquí es la pulpa de manzana y las cáscaras de cítricos como fuentes principales de **pectina** de la cual se hablará en detalle en la sección 2.5.

Tabla 2.2: Porcentaje de residuos del procesamiento de algunas frutas y hortalizas (adaptado de Ajila et al., 2012).

Frutas / Hortalizas	Naturaleza de residuo	Cantidad de residuo (%)
Manzana	Cáscara, pulpa, semillas	25
Mango	Cáscara, carozo	45
Cítricos	Cáscara, semillas	50
Tomate	Piel, centro, semilla	20
Ananá	Piel, centro	33
Uva	Tallo, piel, semillas	20
Guayaba	Cáscara,	10
Papa	Cáscara	15
Cebolla	Capas exteriores	10
Banana	Cáscara	35
Arveja	Vaina	40

- **Industria aceitera:** productos formados durante el refinado de aceites vegetales, lecitina y ácidos grasos.
- **Industria de la madera y el papel:** tales como aserrín, corteza, costanero (partes externas del rollizo obtenidas de cortes longitudinales que se le realizan al tronco durante el proceso de canteado), despunte y viruta (Informe industrias forestales, 2017).
- **Industria pesquera:** la industria procesadora de pescado genera una gran cantidad de subproductos que puede llegar a ser incluso superior al 50% del peso total. Entre estos subproductos, se incluyen los recortes de músculo (15-20%), piel y aletas (1-3%), espinas (9-15%), cabezas (9-12%), vísceras (12-18%) y escamas. Por otra parte, el procesado de

crustáceos y bivalvos genera también una gran cantidad de subproductos, en su mayoría inorgánicos (exoesqueletos de crustáceos, conchas, etc.) (Martínez Álvarez, 2011) los cuales pueden aprovecharse para la obtención de **quitosano** del cual se hablará en detalle en la sección 2.4. También es importante mencionar el aprovechamiento de algas, particularmente las algas pardas, desde donde se puede extraer **alginato** del cual también se hablará en detalle en la sección 2.4.

C. Según su contenido de humedad

Según su contenido de humedad se pueden clasificar en sólidos, semisólidos y líquidos (Llop, 2016).

Los **subproductos sólidos** son aquellos con una materia seca similar a la del pienso seco o algo inferior (65-95%) y son fácilmente manejables. Suelen tener una mejor conservación que los líquidos, sin necesidad de realizar grandes modificaciones en las instalaciones para su almacenaje. Suelen ser más estables, debido a que no existe tanto riesgo de contaminación microbiana como en el caso de los líquidos, aun así, existen ciertos parámetros de calidad que deberían ser controlados como el enranciamiento de las grasas, hongos y micotoxinas. Sin embargo, los parámetros que será necesario analizar para evaluar la calidad y seguridad del subproducto siempre dependerán del subproducto y de su procesado previo en la industria (Llop, 2016).

Los **subproductos líquidos**, tienen un contenido bastante inferior en materia seca (< 30%), y tienen un manejo más complicado al ser más perecederos que los sólidos. Scholten et al. (1999) definían los subproductos líquidos, en concreto, como subproductos orgánicos originados de la industria de la alimentación humana con un contenido en humedad de al menos 600 g/kg.

Su alto contenido en agua hace que las fermentaciones sean inevitables. Los microorganismos fermentan los almidones y azúcares, y como resultado generan ácido láctico, ácidos orgánicos, etanol y CO₂, disminuyendo el contenido en materia seca y de energía debido a cambios en la composición de los nutrientes. Estas fermentaciones, contienen ácidos orgánicos y alcohol que al evaporarse durante su almacenamiento o secado pueden ocasionar resultados de materia seca erróneos. Se estima que la evaporación del ácido láctico, ácidos grasos volátiles y etanol está en torno el 8, 50 y 100%, respectivamente cuando se seca a 103°C y debería tomarse en cuenta cuando se calcula el valor de energía y cuando se determina el contenido en materia seca (Llop, 2016).

Finalmente, los **subproductos semisólidos**, son aquellos con una materia seca variable (entre 30 y 65%), que sin llegar a ser subproductos sólidos por el alto contenido en humedad, se comportan como tales, ya que serían incapaces de fluir a través de las tuberías de un sistema de alimentación líquida, provocando problemas como atascos. En estos casos, a nivel de granja, se opta por incluir agua en proporciones variables dependiendo de la naturaleza del subproducto y manejarlo como si se tratara de un subproducto líquido (Llop, 2016).

2.2 Aprovechamiento de subproductos, agregado de valor a subproductos agroindustriales

La mayoría de los subproductos agroindustriales no se tratan ni se aprovechan, y sin una eliminación adecuada pueden causar contaminación ambiental y un impacto negativo en la salud humana y animal. Las industrias agrícolas producen una gran cantidad de subproductos cada año (Zihare et al., 2018). Estos subproductos se pueden utilizar para:

- Alimentación animal.
- Producción de biocombustibles.

- Generación de calor y energía.
- Elaboración de Compost.
- **En procesos de biodegradación de contaminantes.**
- **Como adsorbentes de compuestos tóxicos.**
- Como materias primas para la formación y desarrollo de otros productos o beneficiar un producto final.

De especial interés en este trabajo son los usos en relación a tratamiento de efluentes, es decir, ya sea para biodegradar o adsorber contaminantes, como por ejemplo, colorantes de industria textil y es por esto que más adelante se hará foco en esos temas.

2.2.1 Alimentación animal

Como en parte ya se mencionó en la clasificación de los subproductos según su composición nutritiva, pueden utilizarse como alimentación para rumiantes y animales monogástricos. Los subproductos agroindustriales incluidos en los tres últimos grupos pueden formar parte de dietas utilizadas en sistemas de producción intensiva, en contraste con los subproductos pertenecientes a los dos primeros grupos. No cabe duda de que en el futuro tanto los países industrializados como los países en vías de desarrollo harán un mayor uso de los subproductos agroindustriales como fuentes alternativas de proteína y energía para la alimentación animal (Aguilera, 1989).

La reutilización de subproductos para su uso en alimentación animal no beneficia únicamente a la industria animal sino también a la propia industria de alimentación humana, de donde proceden estos subproductos, con un ahorro económico significativo debido a que se evita el costo derivado de su gestión y eliminación, y a su vez se previene la polución derivada de su destrucción. Además, la industria agroalimentaria puede revalorizar estos subproductos, dándoles un valor no previsto hasta el momento. Aunque esta revalorización puede ser negativa para los ganaderos, hay que tener en cuenta que estos subproductos serán una fuente de nutrientes alternativa a las materias primas tradicionales, siempre a menor costo, si consiguen mantener los mismos rendimientos productivos de los animales. La alimentación con subproductos no sólo tiene beneficios ambientales sino también económicos, por lo que los costos de alimentación pueden reducirse entre un 10 y un 17% (Llop, 2016).

Sin embargo, muchos residuos agroindustriales contienen factores antinutricionales, como fenoles y altos contenidos de lignina que pueden dificultar la acción tanto de los microorganismos ruminales como de las enzimas hidrolíticas, limitando así su uso como alimento animal (Petruccioli et al., 2011).

En la **Tabla 2.3** se presentan ejemplos de procesos enzimáticos y/o microbianos para aumentar la digestibilidad y el valor nutricional. Un tratamiento previo con microorganismos que ataquen la celulosa o la lignina (por ejemplo, *Trichoderma spp.*, *Phanaerochaete spp.*, *Aspergillus spp.*, etc.) podría ser necesario, seguido posteriormente de una fermentación con levadura de azúcares libres para aumentar el contenido de proteínas. El uso de un microorganismo fermentador que degrada polímeros garantizaría tanto la hidrólisis como el enriquecimiento de proteínas (Petruccioli et al., 2011).

Tabla 2.3: Ejemplos de subproductos agroindustriales utilizados como alimento para animales después de procesos de fermentación en estado sólido (adaptado de [Petruccioli et al., 2011](#)).

Residuo	Pretratamiento/microorganismo	Resultado
Pulpa de manzana	<i>Candida, Saccharomyces and Torula spp.</i>	Incremento de proteínas, grasas y vitamina C
Hojas de coliflor y repollo	Uso posterior de <i>A. niger</i> y <i>Torulopsis utilis</i>	Aumento de proteínas al 22,6%
Orujo de aceituna	Uso posterior de <i>P. chrysosporium, T. reesei</i> y <i>S. cerevisiae</i>	Aumento de proteínas al 43,3%
Orujo de aceituna deshuesado	<i>Pleurotus pulmonarius</i>	Aumento de proteínas al 29,9%
Cáscara de naranja	<i>Aureobasidium pullulans</i>	Aumento de proteínas al 20,0%
Bagazo de mandioca	<i>Rhizopus spp.</i>	Aumento de proteínas al 10,0%
Orujo de arándano	<i>Trichoderma spp., Penicillium sp. and Rhizopus sp.</i>	Aumento de la digestibilidad
Paja y tallos de maíz	<i>Lentinula edodes</i>	Aumento de la digestibilidad
Orujo de tomate	Cultivo de hongos mixto	Aumento de proteína y digestibilidad

2.2.2 Producción de biocombustibles

Recientemente, han surgido críticas particularmente contra la producción a gran escala de biocombustibles. El maíz, la soja, la remolacha azucarera y la caña de azúcar son productos agrícolas para los que ya existe un mercado; el aumento de su demanda aumenta su precio de mercado, provocando la llamada "crisis de alimentos por combustible", y desvía la producción agrícola de los cultivos alimentarios, especialmente en los países en desarrollo.

Para superar estas críticas, se ha propuesto el uso de **biomasas** lignocelulósicas, que incluyen residuos agrícolas, residuos agroindustriales, residuos forestales, residuos sólidos urbanos y cultivos energéticos dedicados (por ejemplo, *Panicum virgatum*). Incluso si la tecnología para producir biocombustibles a partir de biomasas lignocelulósicas aún no está bien establecida, la segunda generación de biorrefinería se centrará en el uso y la transformación de biomasas residuales.

La biomasa se puede definir generalmente como cualquier material hidrocarbonado que consta principalmente de carbono, oxígeno, hidrógeno y nitrógeno. Conceptualmente, las biomasas se clasifican en dos clases principales: **nativas y derivadas**.

Las nativas (o naturales) incluyen recursos como cultivos leñosos y herbáceos (p. Ej., cultivos alimentarios, cultivos industriales, cultivos oleaginosos y cultivos energéticos dedicados), residuos agrícolas (por ejemplo, paja de cultivos de cereales, salvado y otros tegumentos de semillas, residuos leñosos, aserrín, etc.), plantas acuáticas y algas. Salvo los recursos marinos, la mayor parte de la biomasa nativa se deriva de la producción primaria agrícola. Las biomasas derivadas incluyen materiales de base biológica transformados, en diversos grados, por organismos vivos (es decir, deyecciones de animales), procesos industriales (por ejemplo, procesamiento agroindustrial y de alimentos, fermentación y procesos microbianos, papel de desecho, etc.) y otras actividades humanas (por ejemplo, residuos sólidos municipales). En esta categoría, las biomasas agroindustriales (por ejemplo, residuos orgánicos del procesamiento de frutas y verduras, malta agotada, pulpa de remolacha azucarera agotada, orujo de uva, orujo de aceituna, pulpa de yuca y fibras de palma) juegan, principalmente por su abundancia relativa, un rol fundamental ([Petruccioli et al., 2011](#)).

2.2.3 Generación de calor y energía

Se puede mencionar como ejemplo los subproductos de la industria maderera que son considerados productos de gran valor para la misma industria o complejo, este es el caso de la viruta, los costaneros, los despuntes, cortezas, entre otros, que pueden ser utilizados para la generación de calor dentro del proceso de secado en los mismos aserraderos y energía para otros sectores (Misirlian, 2019). Algunos aserraderos venden sus residuos a fábricas de pasta de papel y papel, donde se quema para satisfacer sus grandes necesidades de energía (Demers & Teschke, 2012).

2.2.4 Elaboración de Compost

El **compost**, es el resultado de un proceso de transformación de restos de animales y plantas debido a su uso como alimento de diferentes organismos del suelo (bacterias, hongos, lombrices, ácaros, insectos) en presencia de aire.

El **compostaje** se define como un proceso de transformación aerobia controlada de los materiales orgánicos contenidos en los residuos por medio de la actividad de los microorganismos. Este proceso transcurre en un tiempo variable de aproximadamente 3 a 4 meses cumpliéndose tres fases en función de la temperatura que adquiere cada una: mesófila (15 a 45°C), termófila (45 a 70°C) y de maduración (a temperatura ambiente), obteniendo la transformación de un residuo orgánico en un producto estable, que puede estar libre de patógenos y ser aplicado al suelo (Alconada Magliano, 2018).

Al igual que el proceso de compostaje, no existe un acuerdo universal sobre qué hace que algo sea un compost. Una definición viable que se utiliza es: “el compost es un acondicionador orgánico del suelo que se ha estabilizado a un producto similar al humus, que está libre de patógenos viables humanos y vegetales y semillas de plantas, que no atrae insectos o vectores, que se puede manipular y almacenar sin molestias, y que es beneficioso para el crecimiento de las plantas” (Haug, 2018).

El compost posee características definidas como son homogeneidad, inocuidad y alto valor para uso agrícola; según las propiedades originarias del residuo (Alconada Magliano, 2018).

Ventajas del compostaje

- El compostaje da la posibilidad de transformar de una manera segura los residuos orgánicos en un insumo para la producción agrícola si es que se alcanza el ciclo térmico. Al alcanzar elevadas temperaturas se reduce la presencia de patógenos en el suelo y semillas de malezas. Si no es así pueden producirse efectos negativos.
- El compost puede ser sustrato, enmienda o abono orgánico para la tierra, porque mejora las condiciones del suelo dado que puede aumentar el almacenaje de agua; la porosidad del suelo y aportar un mayor número de nutrientes que los fertilizantes tradicionales.
- Es una manera de reducir en grandes cantidades la basura.

Se destaca que las ventajas mencionadas pueden no ser alcanzadas sino se consideran todos los aspectos relativos a la calidad del residuo y procedimientos adecuados para lograr un producto inocuo para la salud humana y con condiciones adecuadas para su uso en sistemas productivos.

Materiales a compostar:

- Residuos animales: estiércol bovino, caballar, caprino, porcino, aviar y de conejos.
- Residuos vegetales:
 - Restos de cosechas, tubérculos, hortalizas y frutas.

BLOQUE II: Subproductos Agroindustriales

- Restos de podas en fruticultura y de actividades forestales.
- Residuos industriales:
 - Restos de semillas o de frutos una vez extraído el elemento esencial.
 - Carpintería, restos de maderas procesadas.
- Residuos domiciliarios: residuos orgánicos compostables (es decir, capaz de biodegradarse) generados en los hogares.

Hay muchos factores que afectan el compostaje tales como: pH, humedad, tóxicos o inhibidores, tamaño de partículas, relación C/N, masa crítica, etc. Es frecuente que el compostaje que se realiza en casa con los residuos de la cocina no cumpla la etapa termófila, debido a la escasa masa que se aporta. El producto obtenido es de calidad y sin riesgos para la salud si evitamos agregar residuos de desconocido origen, excretas de mascotas o animales domésticos (Alconada Magliano, 2018).

2.2.5 Procesos de biodegradación de contaminantes

A diferencia de lo que ocurre en la bioadsorción, que se explicará más adelante, en la **biodegradación**, la estructura original del contaminante, como por ejemplo un colorante, se destruye. El compuesto se divide en fragmentos por acción directa o indirecta de las células microbianas. Esto conduce en algunos casos a una completa mineralización del contaminante, es decir, la conversión del compuesto xenobiótico en CO₂, biomasa y compuestos inorgánicos (Bulacio Gil, 2018).

Los microorganismos pueden llevar a cabo una degradación enzimática o no enzimática de los contaminantes. En el primer caso, las enzimas actúan directamente o indirectamente a través de mediadores redox sobre las moléculas de colorantes mediante reacciones oxidativas o reductivas. En el segundo caso radicales hidroxilos, especies químicas altamente reactivas, generados por una reacción puramente química, atacan las moléculas de colorantes. Las enzimas producidas por los microorganismos aportan los sustratos necesarios para el desarrollo de estas reacciones químicas de tipo Fenton, productoras de radicales (Bulacio Gil, 2018).

La industria petrolera ha causado grandes problemas al medio ambiente por lo que se han realizado experimentos para evaluar el empleo de algunos residuos agroindustriales como apoyos en cultivos de estado sólido para la biodegradación de petróleo. Se han hecho varios estudios sobre el uso potencial de materiales de compost en la biodegradación de agentes contaminadores químicos (Tabla 2.4) (Blanca et al., 2008).

Tabla 2.4: Residuos Agroindustriales usados como soportes y fuentes de carbono en la remoción de contaminantes (adaptado de Blanca et al., 2008).

Contaminante	Subproducto	Remoción
Diesel	Mazorca de maíz	67%
Pentaclorofenol	Bagazo de caña	45%
PCB	Compost	70%
Fenantreno	Bagazo de caña	72%
3,4-dicloroanilina	Hoja de trigo	35%
TPHs	Bagazo de caña	60%
DDT	Café	68%

En el tratamiento biológico de desechos peligrosos, se ha recomendado el empleo de materiales de apoyo orgánicos. Esta estrategia, ha reducido problemas de contaminación en gran escala, por otro lado, la adición de materiales lignocelulósicos aumenta la retención de agua y la porosidad de suelos

contaminados. Dentro de este contexto, distintos materiales (el musgo de turba, el compost, la paja, el bagazo, etc.) han sido usados para acelerar la degradación de compuestos tóxicos (Blanca et al., 2008).

Diferentes autores demostraron que la adición de compost maduro en los procesos de biorremediación acelera la biodegradación y la estabilización de compuestos tóxicos. Residuos orgánicos sólidos como el compost gastado y residuos de bagazo de caña de azúcar son un soporte y una fuente adicional de microorganismos, así como de sustancias nutritivas (N y P) que aceleran la degradación de hidrocarburos (Blanca et al., 2008).

2.2.6 Adsorbentes de compuestos tóxicos

Un campo emergente de explotación de subproductos agrícolas y agroindustriales es su uso como bio-adsorbentes de metales pesados y/o contaminantes orgánicos (Petruccioli et al., 2011).

Entre ellos el aserrín ha merecido diversos estudios para la remoción de contaminantes tales como colorantes, sales y metales pesados a partir de agua y efluentes acuosos. Las paredes celulares del aserrín consisten principalmente de celulosa y lignina, además de muchos grupos hidroxilos provenientes de taninos u otros compuestos fenólicos. Esos grupos a un pH apropiado son intercambiadores iónicos efectivos (Blanca et al., 2008).

La lignina, un componente de la madera es un material polimérico que estructuralmente posee anillos aromáticos con cadenas laterales de tres carbonos (unidades fenilpropanoides). La interacción con estos compuestos da la capacidad de adsorción de la madera hacia compuestos orgánicos (Blanca, et al., 2008).

Curiosamente, algunos subproductos tienen un área superficial mucho mayor que la del carbón activado granulado comercial (por ejemplo, las cáscaras de nuez y palma aceitera tienen $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ frente al carbón activado que tiene $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y se pueden usar como tales, después de una simple trituración y/o molienda, o de un pretratamiento de activación para convertirse en carbones activados. La **Tabla 2.5** enumera ejemplos de bioadsorbentes de uso directo y carbones activados hechos de subproductos que pueden remover de manera eficiente metales pesados y tintes peligrosos de las aguas residuales (Petruccioli et al., 2011).

Tabla 2.5: Ejemplos de subproductos agrícolas y agroindustriales utilizados directamente como bio-adsorbentes (parte superior de la tabla) y carbones activados elaborados con subproductos (parte inferior) (adaptado de Petruccioli et al., 2011).

Material	Componente removido
<ul style="list-style-type: none"> • Orujo de manzana y grosella negra • Médula de plátano • Mazorcas de maíz y piel de cebolla • Café agotado • Cáscara de naranja • Cáscara del grano de palma • Cáscara de papa • Médula de bagazo de caña de azúcar • Cáscaras de semillas de girasol y cáscaras de mandarina • Residuos de té 	<ul style="list-style-type: none"> • Cd, Pb (30–40%) • Tintes textiles (hasta 80%) • Cationes: Ni, Mg, Zn, Pb, Cd, Hg, Mn • Cd, Cr (VI) • Tintes (73–92%) • Cationes: Pb (60% a 80%), Zn (13% a 24%) • Cu (II) • Tinte rojo básico 22, rojo ácido 114 • Colorantes azoicos (85%) • Cd, Cr (VI)

Tabla 2.5: Continuación (adaptado de [Petruccioli et al., 2011](#)).

Material	Componente removido
<ul style="list-style-type: none"> • Cáscaras de almendras • Cáscaras de avellana • Paja de arroz 	<ul style="list-style-type: none"> • Benceno, tolueno, 1,4-dioxano, acetonitrilo, acetona, metanol • Cu (II), Pb (II)
<ul style="list-style-type: none"> • Bagazo de caña de azúcar 	<ul style="list-style-type: none"> • Benceno, tolueno, 1,4-dioxano, acetonitrilo, acetona, metanol
<ul style="list-style-type: none"> • Cáscaras de maní • Carozos de durazno 	<ul style="list-style-type: none"> • Benceno, tolueno, 1,4-dioxano, acetonitrilo, acetona, metanol • Cationes: Cu, Ni, Zn, Pb, Cd • Ni, Co, Cd, Cu, Pb, Cr(III) and Cr(VI)

Recientemente, varios estudios se han centrado en biomateriales que son capaces de biodegradar y bioadsorber tintes de aguas residuales. Los materiales biológicos como turba, quitosano, levadura, hongos y biomasa bacteriana, se utilizan como bioadsorbentes para concentrar y remover los tintes de las aguas residuales. Las variaciones en la estructura del tinte y su química dan como resultado diversas interacciones entre el tinte y el bioadsorbente ([Srinivasan & Viraraghavan, 2010](#)).

La **bioadsorción** de colorantes empleando **biomasa microbiana**, es un proceso cuya eficiencia y selectividad ocurre por mecanismos de intercambio iónico ([Srinivasan & Viraraghavan, 2010](#)). La adsorción de colorantes puede ocurrir en células microbianas vivas o muertas. Se han reportado procesos de bioadsorción de colorantes sobre bacterias, microalgas, levaduras y hongos filamentosos, donde los grupos funcionales, como hidroxilos y carboxilos de los polisacáridos, lípidos y proteínas constituyentes de la pared celular proporcionan sitios de unión a los colorantes. El uso de este método para decoloración de efluentes tiene sus ventajas, especialmente si los efluentes coloreados son muy tóxicos y no son favorables para el crecimiento y mantenimiento de una población microbiana. Sin embargo, se debe destacar que en estos procesos la estructura original del colorante permanece intacta, por lo que la bioadsorción no erradica el problema de la potencial toxicidad, ya que el contaminante queda intacto, pero atrapado en la matriz del adsorbente (la biomasa microbiana). La bioadsorción puede no ser un enfoque práctico para tratar grandes volúmenes de efluentes industriales contaminados con colorantes, por el problema asociado con la eliminación de biomasa después de la bioadsorción ([Bulacio Gil, 2018](#)).

2.2.7 Materias primas para la formación y desarrollo de otros productos o para beneficiar un producto final

La mayor parte del aserrín y de las astillas, por ejemplo, se utilizan precisamente en otros productos de madera (p. ej. tableros de partículas, pasta de madera y papel) ([Demers & Teschke, 2012](#)).

Producción microbiana de biomoléculas

Los residuos agrícolas y agroindustriales se pueden utilizar como sustratos básicos/materias primas para producir varios compuestos de valor agregado medio o alto. La fermentación en estado sólido (SSF del inglés *solid state fermentation*) y, más raramente, la fermentación sumergida (*submerged fermentation*, SmF) después de la dispersión en agua de los residuos molidos son enfoques comunes. En la **Tabla 2.6** se presentan ejemplos de biomoléculas producidas por fermentación.

Los hongos son los preferidos y de uso frecuente; de hecho, sus hifas pueden penetrar fácilmente en sustratos sólidos para atacar y utilizar polisacáridos vegetales residuales. Los sustratos son a menudo mezclas de diferentes residuos. La presencia de polímeros específicos puede inducir o

BLOQUE II: Subproductos Agroindustriales

mejorar la síntesis de enzimas; típicos son los residuos de cáscara de naranja y los *cephalantos* (o receptáculo) de girasol sin semillas que contienen más del 20% de pectina y, en consecuencia, son buenos sustratos para la producción de pectinasas. De manera similar, una variedad de residuos agroindustriales pueden usarse como sustratos para la producción de SSF de ácido cítrico por *Aspergillus spp.* (Tabla 2.6).

Sin embargo, un cuello de botella para la viabilidad económica de tales procesos microbianos es también el costo de la fase posterior que depende principalmente del nivel de pureza de biomoléculas requerido por el mercado o la industria. Por ejemplo, en el caso de preparaciones de enzimas crudas (es decir, mezclas de enzimas), no se requieren pasos de purificación profunda (Petruccioli et al., 2011).

Tabla 2.6: Biomoléculas producidas por fermentación en estado sólido sobre residuos agroindustriales (adaptado de Petruccioli et al., 2011).

Residuo	Microorganismo	Bioproducto
Bagazo de mandioca y orujo de manzana	<i>Rhizopus spp.</i>	Sabores (acetaldehído, ésteres, etc.)
Pulpa de remolacha azucarera, salvado de cereales	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Pycnoporus cinnabarius</i> , <i>Escherichia coli</i>	Vanilina
Turtó (torta de prensa) de aceite de ricino	<i>Yarrowia lipolytica</i>	γ -Decalactona
Bagazo de yuca, salvado de trigo, bagazo de caña de azúcar y pulpa y cáscara de café	<i>Ceratocystis fimbriata</i>	Acetato de isoamilo
Orujo de manzana y malta en grano	<i>Thamnidium elegans</i>	Ácido γ -linolénico
Semillas de uva y residuos de kiwi	<i>Trametes hirsute</i>	Lacasas
Cáscara de banana	<i>Trametes pubescens</i>	Lacasas
Turtó de aceite de coco	<i>Aspergillus oryzae</i>	α -amilasa
Residuos de piña, residuos del procesamiento de zanahorias, vainas de algarroba, vainas de maíz, mandioca, cáscara de kiwi	<i>Aspergillus foetidus</i> , <i>A. niger</i>	Ácido cítrico
Orujos de zanahoria, cítricos y piña	<i>Aspergillus spp.</i>	Agente biocontrolador frente a moldes fitopatógenos
Residuos de batata	<i>Streptomyces viridifaciens</i>	Tetraciclina
Orujo de aceituna y bagazo de caña de azúcar	<i>Rhizomucor pusillus</i> , <i>Rhizopus rhizopodiformis</i>	Lipasa
Cáscaras de garbanzo	<i>Bacillus sp</i>	Proteasa alcalina
Cáscaras de naranja	<i>Aureobasidium pullulans</i>	Pectinasa
Orujo de aceituna deshuesado	<i>Pleurotus spp.</i>	Lacasas
Cáscaras de mandarina	<i>Pleurotus dryinus</i>	Enzimas lignocelulolíticas
Paja de cebada	<i>Talaromyces emersioni</i>	Endo- β -glucanasa
Paja de arroz	<i>Trichoderma reesei</i> <i>Bacillus licheniformis</i>	Celulasa, hemicelulasa, proteasa
Paja de trigo	<i>Neurospora crassa</i> <i>Several fungi</i>	Celulasa Celulasa, hemicelulasa, lignina peroxidasa
Tallo de maíz	<i>Fusarium oxysporum</i>	Endoglucanasa, celobiohidrolasa, β -glucosidasa, xilanasa, β -xilosidasa
Bagazo de caña de azúcar	<i>T. reesei</i> <i>White rot fungi</i>	Celulasa Ligninasa

Uso como ingredientes alimentarios multifuncionales y química fina

Un enfoque muy interesante y nuevo para la valorización de los subproductos agrícolas y agroindustriales parece ser su uso directo como ingredientes alimentarios multifuncionales (MFI, del

inglés *multifunctional food ingredients*), ingredientes naturales de bajo precio, para ser utilizados como aditivos alimentarios durante el procesamiento y/o para agregar beneficios adicionales al producto final. Generalmente, los MFI deberían conferir a los alimentos al menos un par de propiedades entre las siguientes:

- Mejora del contenido de fibra de los alimentos;
- Aumento del contenido de vitaminas y/o antioxidantes;
- Mejora de la viscosidad, densidad y estructura de los alimentos;
- Mejora de la capacidad de retención de agua y de las propiedades emulsionantes;
- Conferir propiedades sensoriales (por ejemplo, frescura); y estabilización del color natural.

Muchos residuos agroindustriales representan fuentes importantes de fibras que podrían usarse como aditivos. Por ejemplo, las pectinas se han extraído durante mucho tiempo de las paredes de las células vegetales de los residuos de cítricos y manzanas después de la extracción del jugo, para usarlas como agentes gelificantes, mientras que cantidades significativas de compuestos pécticos están presentes en otros residuos agroindustriales como, por ejemplo, en pulpa seca de remolacha azucarera (15-30%) (Petruccioli et al., 2011).

2.3 Subproductos generados por las agroindustrias nacionales

Los subproductos de mayor distribución en Argentina son los destinados a la alimentación del ganado y son los listados a continuación (Gallardo, 2018):

➤ Subproductos de extracción de aceites comestibles y biodiesel

- Cascarilla de soja
- Harinas y *Expeller* de oleaginosas
- Harinas y *Expeller* de soja
- Harinas y *Expeller* de girasol

➤ Subproductos de la molienda de cereales

- Afrechillo de trigo
- *Gluten Feed*

➤ Subproductos de destilería

- Hez de malta
- Residuos de bio-etanol (burlandas)

2.3.1 Subproductos de extracción de aceites comestibles y biodiesel

2.3.1.1 Cascarilla de soja

Las cascarillas o cutículas que recubren a los porotos de soja pueden considerarse alimentos de alta digestibilidad (>75%). Si bien tienen elevados niveles de FDN¹⁴, tienen un buen valor nutricional

¹⁴ **Fibra detergente neutro (% FDN):** Representa los componentes de la pared celular de las plantas: hemicelulosa, celulosa, lignina, etc. No siempre un alto valor de FDN implica un alimento de tipo "fibroso", todo depende de su composición química (grado de lignificación) y del tamaño de las partículas (Gallardo, 2007).

derivado de su alto contenido en pectinas, que son pentosas de alta degradabilidad ruminal. Por esta razón, se pueden emplear como una excelente fuente de fibra fermentable (energía) y para reducir el impacto negativo del almidón en las dietas con mucho grano. Para vacas lecheras o novillos en terminación, la cascarilla de soja permite reemplazar una proporción de los granos clásicos como de los silajes “energéticos” de planta entera (maíces/sorgos). Además, posee niveles de proteína muy aceptables (14-16% Proteína Bruta). Los excesos pueden afectar los niveles de grasa butirosa en leche y fomentar la inversión de sólidos (más proteína que grasa) (Gallardo, 2018).

2.3.1.2 Harinas y *Expeller* de oleaginosas

De acuerdo a la normativa vigente en Argentina (SAGPyA¹⁵, Norma XIX: 317/99) “se entiende por subproductos oleaginosos, a los residuos sólidos resultantes de la extracción industrial del aceite de granos oleaginosos, obtenidos por presión y/o disolvente, provenientes de la elaboración de mercadería normal, sin el agregado de cuerpos extraños ni aglutinante”.

La comercialización de estos insumos se clasifica como:

- a. **Expellers:** “Residuos de elaboración por prensa continua”.
- b. **Harina de extracción:** “Residuos de la elaboración por disolvente y salvo estipulación especial no se diferencian por su granulación, pudiendo ser fina, en grumos, aglomerados o pedazos, según los distintos sistemas de extracción y secado”.

La **Harina de extracción “extrudida” (Ext)**, proviene del proceso de extrusión, que no utiliza solventes y consiste en dar forma física al producto forzándolo a través de una abertura en una matriz de diseño especial, empleando generalmente presiones y temperaturas de moderadas a altas. Durante la extrusión los granos, previa limpieza, son obligados a pasar por un tornillo sin fin que gira a cierta velocidad, generando alta presión y temperatura. Las extrusoras en general tienen elementos comunes en diseño y función, pero no todas son iguales (se clasifican como húmedas o secas y como simples o de doble tornillo) y estas diferencias tienen efectos importantes sobre las características del producto final. La extrusión también se puede combinar con el prensado, produciendo harinas extrusión-prensado (Ex-P) de alta calidad.

- c. **Pellets:** “Son los comprimidos (cilindros) provenientes de los residuos de la extracción del aceite de los granos oleaginosos definidos anteriormente. El largo y el diámetro de los comprimidos podrán ser de cualquier medida, salvo estipulaciones expresas en el boleto de compra-venta” (Norma XIX: 317/99).

En términos nutricionales, los residuos de extracción de soja son de excelente calidad comparativa a las harinas/*expeller* de otras oleaginosas. Para el ganado de altos requerimientos y desde el punto de vista estrictamente de la calidad de la proteína (lisina), el siguiente *ranking* muestra las posiciones de valor nutritivo, en orden descendente:

1. Soja y maní (descascarillados).
2. Lino y Girasol (alta proteína y con menos de 30% de FDN).
3. Colza (también denominada Canola).
4. Algodón.
5. Girasol (baja proteína y FDA mayor a 30%).
6. Cártamo.

¹⁵ SAGPyA: Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos

2.3.1.3 Harinas y *Expeller* de soja

Las harinas y los *expeller* de soja son alimentos esencialmente proteicos muy costosos y se deben adicionar en cantidades estrictamente controladas en orden a satisfacer los requerimientos proteicos del ganado, equilibrando la dieta. Los excesos o déficit de estos concentrados resultan siempre en enormes pérdidas de eficiencia. Si las cantidades incorporadas para un adecuado balance fuesen menores a las requeridas, el resultado será una deficiencia a nivel ruminal, con menor rendimiento microbiano. Por el contrario, cuando las cantidades son excesivas, incrementan las pérdidas de nitrógeno amoniacal, con formación de urea en exceso y por ende, un deterioro en la utilización tanto de las proteínas como de la glucosa metabólica. Para el ganado lechero de alta producción, los excesos o el déficit repercutirán en el balance de lisina y metionina, aminoácidos considerados esenciales para la síntesis de leche, donde no sólo es importante la cantidad de cada uno en la ración, sino también la relación que guardan entre ellos (Gallardo, 2018).

2.3.1.4 Harinas y *Expeller* de girasol

El *expeller* de Girasol representa el residuo de la extracción de aceites de la semilla. En función del mecanismo de extracción utilizado se pueden distinguir las siguientes categorías:

- a. Harinas presión (Pre-presión fría y posterior presión hidráulica vs. presión con calor)
- b. Harina Extracción Solvente
- c. Pelletización

El proceso de extrusión para girasol es escasamente utilizado en Argentina.

Desde el punto de vista nutricional se clasifican en dos tipos en función del contenido en proteínas y de la cantidad de cáscara remanente en el residuo:

1. Alta Proteína-Baja Fibra (descascarillado o con poca cáscara)
2. Baja Proteína-Alta Fibra (semilla entera)

Para ganado de carne es un concentrado proteico con escasas restricciones de uso que no sean aquellas que el propio equilibrio de la dieta exige, de acuerdo a los requerimientos. Representan excelentes recursos para suplementar vacas de cría sobre forrajes pobres en proteínas.

Para vacas lechera de alta producción la limitante es su elevado nivel de proteína no-degradable en rumen y la inferior calidad en aminoácidos (lisina). Por estas razones es indicado utilizarlo en mezclas con proteicos de más valor (soja). Para estas categorías de altos requerimientos siempre se prefieren los materiales Alta proteína-Baja fibra, ya que las cáscaras de la semilla son de muy baja digestibilidad y su volumen terminan diluyendo los compuestos más digestibles. En caso de utilizar pellets inferiores (Baja proteína-Alta fibra), se sugiere no superar del 10 a 15% de la materia seca total de la dieta (Gallardo, 2018).

2.3.2 Subproductos de la molienda de cereales

2.3.2.1 Afrechillo de trigo

Desde el punto de vista nutricional este residuo puede definirse como un alimento de tipo energético-proteico, con valores intermedios tanto de energía como proteínas. Puesto que es un subproducto de la extracción de almidón para fabricación de harina, es rico en fibra que proviene de la cubierta que protege a los granos, con un remanente de proteínas aceptable.

El valor energético del afrechillo de trigo como única fuente energética representa entre 35 a 40% del potencial que tiene el grano de maíz. Por tal razón, es conveniente suministrarlo en combinación con otros concentrados más potentes ya que su contenido en almidón es muy bajo (< 9%) (Gallardo, 2018).

2.3.2.2 Gluten Feed

Es el resultado de la molienda húmeda del maíz, luego de la extracción de aceite (germen), almidón y algo de gluten del grano. Es un recurso que se presenta tanto húmedo como deshidratado. El *Gluten Feed* húmedo es el más popular para el ganado.

Posee una adecuada concentración energética, con niveles de almidón residuales del orden al 16-19%. Es apto para mezclas de ganado lechero y de carne, pudiendo reemplazar parte del grano de maíz en 20 a 30% aproximadamente, dependiendo de la categoría animal. Contiene además el salvado del maíz y por lo tanto la fracción de fibra es muy digestible. El contenido en proteínas es muy aceptable, alrededor del 19-22% y su inclusión puede contribuir a reducir los niveles de los concentrados proteicos típicos más costosos (harinas o *expeller* de soja). En términos generales para dietas balanceadas de vacas de alta producción, su proporción en la materia seca total de la dieta no debiera superar el 30%. Se sugiere además ingresar este alimento con un acostumbramiento previo, e integrar parte de la misma no menos de 60 días consecutivos, evitando interrumpir su suministro en forma brusca (Gallardo, 2018).

2.3.3 Subproductos de destilería

2.3.3.1 Hez de malta

La malta húmeda o hez de malta es el bagazo residual de la elaboración de la cerveza. Sus ingredientes principales son cebada malteada, sémola de maíz y/o arroz quebrado, dependiendo del origen. La presentación normal es húmeda.

Se puede incorporar en las raciones de todas las categorías de ganado, entre un 15-25% de la materia seca total, en función de los requerimientos a cubrir. Los niveles de lípidos también suelen ser interesantes, de 6 a 9% como extracto etéreo. Por su riqueza en nutrientes y nivel de humedad, se recomienda siempre almacenarlo adecuadamente porque es muy propenso a la mala fermentación posterior, contaminación y al rápido deterioro. Al igual que con el *Gluten Feed* se sugiere ingresar este alimento con un acostumbramiento (Gallardo, 2018).

2.3.3.2 Residuos de bioetanol (burlandas)

En Argentina la mayor parte del etanol producido en la actualidad proviene de maíz, aunque se pueden utilizar otros granos y forrajes ricos en azúcares. Para obtener etanol, el grano se procesa y se mezcla con levadura para convertir el almidón en alcohol (etanol) y dióxido de carbono. El etanol se separa por destilación y el líquido restante se centrifuga para eliminar algo de agua. Los residuos resultantes se denominan *granos húmedos de destilería* o "*burlandas*" y contienen, de manera concentrada, la mayor parte de la fibra, lípidos, proteínas y minerales que se encuentran en los granos originales.

El líquido eliminado por centrifugación se puede secar parcialmente y convertir en "solubles de destilería condensados". Los *solubles* o *vinaza* son muy ricos en nutrientes, con una consistencia parecida a la melaza. La vinaza puede ser nuevamente incorporada a la masa de residuo, proveyendo más energía y por lo tanto muy recomendables para reemplazar al maíz.

Los subproductos del etanol pueden salir al mercado tanto húmedos como deshidratados, siendo el

primero el más común en la actualidad. A nivel internacional se los conoce con las siglas en inglés: WDG (*Wet Distillers Grains*) y DDG (*Dried Distillers Grains*). Si contienen los solubles (vinaza) se los denomina: WDGS (*Wet Distillers Grains with Solubles*) y DDGS (*Dried Distillers Grains with Solubles*).

Las burlandas húmedas son materiales biológicos poco estables y con alto riesgo de descomposición y oxidación (enranciamiento) por los elevados aceites insaturados presentes, por lo tanto, el almacenamiento debe ser apropiado. Al igual que la malta, no son productos que pueden permanecer a la intemperie muchos días sin deteriorarse, 3 a 5 días como máximo, dependiendo del clima. No obstante, si estos residuos se deshidratan son más estables, aunque puede correr riesgo la calidad de la proteína si el calor aplicado durante el secado es excesivo.

En sus usos, para vacas lecheras, la cantidad de lípidos que contienen puede ser un factor limitante. Los nutricionistas sugieren formular con una cantidad máxima hasta el equivalente a 2% de lípidos provenientes de este recurso, si no se suministran otras fuentes de grasa.

Para ganado bovino de carne, los niveles de inclusión pueden llegar hasta un 30-40% de la materia seca total de dieta. La burlanda húmeda no es recomendable para terneros de menos de 4-5 meses de edad ya que su aparato digestivo no está totalmente desarrollado para metabolizar estos productos en grandes cantidades (Gallardo, 2018).

2.3.4 Otros subproductos: los provenientes de la industria pesquera

En Argentina, los desperdicios generados por las industrias pesqueras representan una verdadera problemática ambiental, ya que los desembarcos en los Puertos de Madryn y Rawson, sólo de langostino, fueron en 2018 de más de 140000 toneladas/año. En la industrialización de la carne del langostino, el exoesqueleto restante de la remoción de carne y vísceras, representa cerca del 30-35% de su peso total, mientras que en el procesamiento de cangrejos y centollas los valores de exoesqueletos alcanzan entre el 45% y 55%. Estos residuos constituyen un contaminante rico en carbonato de calcio, pigmentos (carotenoides) y quitina, que pueden ser valorizados si se diseña y aplica un método de extracción adecuado. En la actualidad el quitosano no se produce en el país y su costo de importación es alto, aunque va disminuyendo con el tiempo. El quitosano corresponde a la posición arancelaria 3913.90.50 y entre 2015 y 2016 se importó en Argentina un total aproximado de 2,5 toneladas por un monto de U\$D125.000 (FOB), provenientes de Francia, China, USA e Islandia. Esta información hace suponer un precio de 52 U\$D/kg (FOB). El uso al que se destina es agropecuario mayormente y entre los importadores se pueden citar los laboratorios *Sigma Aldrich*, *Lafarmen* o *Nova* y a la empresa de productos destinados al agro *Nutriterra*. El desarrollo de alternativas tecnológicas para la producción de quitosano a nivel industrial en Argentina, permitirá sustituir las importaciones que se hacen de ese material, abastecer el mercado interno y poder realizar su exportación.

Si se promedian los valores de capturas de los últimos 5 años, sólo de los Puertos de Madryn y Rawson y suponiendo que toda la captura se procesa para la extracción de su pulpa, la cantidad de exoesqueletos generados representan aproximadamente 30000 toneladas/año, siendo la principal fuente de los mismos el langostino (*Pleoticus muelleri*), sin considerar descartes de centollas, cangrejos y camarón (Dima & Zaritzky, 2019).

2.4 Subproductos de la industria pesquera

2.4.1 Quitosano

El **quitosano** es un polisacárido catiónico que se obtiene por desacetilación parcial de la **quitina** en al menos un 50% y cuya estructura consiste en unidades de D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina unidas por enlaces β -(1-4) glicosídicos (Dima & Zaritzky, 2019). En otras palabras (**Figura 2.1**) es un **copolímero**¹⁶ de 2-acetamida-2-deoxi- β -D-glucosa y 2-amino-2-deoxi- β -D-glucosa (Rivero, 2012). El término quitosano es empleado para describir una serie de polímeros con diferentes grados de desacetilación, el cual es definido como el porcentaje de grupos amino primarios libres en el esqueleto del polímero.

La estructura molecular de la quitina (**Figura 2.1**) presenta similitudes con la de la celulosa; la diferencia entre sus cadenas radica en el segundo carbono, el cual presenta un grupo acetamida en la quitina y un grupo hidroxilo en la celulosa. La quitina está formada por unidades de 2-acetamida-2-deoxi- β -D-glucosa unidas por enlaces β -(1-4) (Rivero, 2012).

Tanto la quitina como el quitosano no pueden definirse como una estructura química única sino como una familia de polímeros que presentan una alta variabilidad en sus propiedades químicas y físicas.

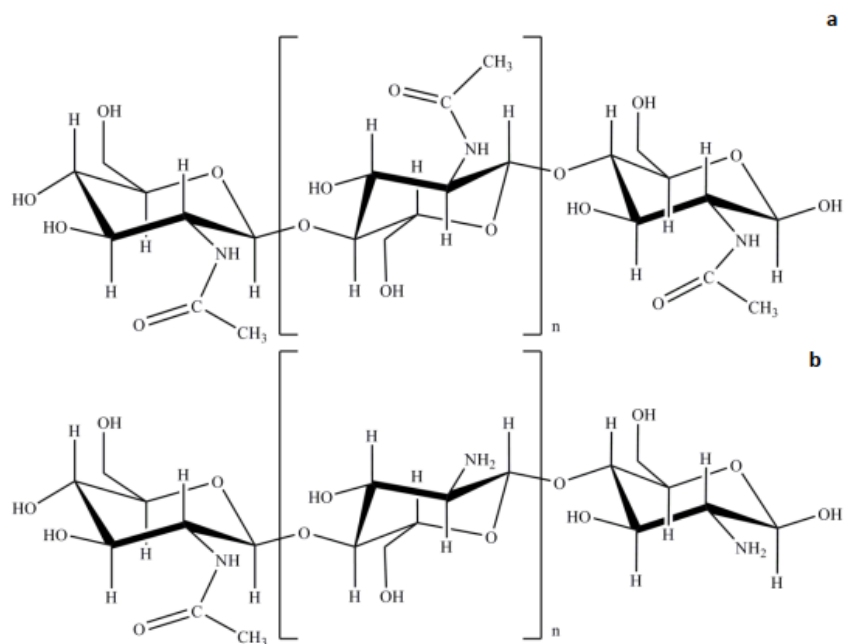


Figura 2.1: (a) estructura molecular de la quitina 100% acetilada y (b) del quitosano (Rivero, 2012).

La quitina constituye el segundo polímero natural más abundante del planeta, sólo superado por la celulosa (Rivero, 2012). Es el polímero estructural crucial que constituye una gran parte de los exoesqueletos de los crustáceos, por lo que su contenido varía no solo entre diferentes fuentes sino también entre diferentes especies. Los investigadores también han revelado la presencia de quitina de otros tipos de organismos marinos (por ejemplo, diatomeas, corales, esponjas), lo que confirma aún más su uso en formaciones de estructuras biológicas en la naturaleza (Novak et al., 2019).

¹⁶ Los polímeros en los que hay más de un tipo de unidad repetitiva se llaman **copolímeros** (Ege, 2018).

En la naturaleza, hay tres formas polimórficas¹⁷ de quitina: α -quitina (arreglos anti-paralelos de cadenas de polímero), β -quitina (arreglos paralelos de cadenas de polímero) y γ -quitina (con arreglos alternos de cadenas de polímero; distintos, pero más cercana en estructura a las dos formas anteriores). La α -quitina es la forma polimórfica más común y se encuentra en cangrejos y camarones (también en hongos, levaduras e insectos), la β -quitina se encuentra en combinación con proteínas (principalmente en el *gladius* o pluma de calamar), mientras que γ -quitina está presente en el estómago de calamares (y en el capullo de polillas y escarabajos) (Novak et al., 2019).

La estructura de la α -quitina se ha investigado más extensamente que la de la forma β - o γ -, porque es la forma polimórfica más común. Se han realizado muy pocos estudios sobre la γ -quitina, incluso se ha sugerido que la γ -quitina puede ser una versión distorsionada de la α - o β -quitina en lugar de una verdadera tercera forma polimórfica. El quitosano también es cristalino y muestra polimorfismo según su estado físico (Aranaz et al., 2009).

2.4.1.1 Propiedades que caracterizan al quitosano

- **Grado de desacetilación:** el porcentaje de grupos amino que quedan libres en la molécula de quitosano es lo que se denomina grado de desacetilación (**DD** del inglés *degree of deacetylation*) y está estrechamente vinculado con su solubilidad (Rivero, 2012). El grado de desacetilación (DD) permite diferenciar el quitosano de la quitina y determina las propiedades químicas, físicas y biológicas del quitosano. Refleja el balance entre las unidades repetitivas 2-Acetilamina-2-desoxi- β -D-(+)-Glucopiranosas y 2-amino-2-desoxi- β -D-Glucopiranosas. Normalmente el quitosano comercial tiene un grado de desacetilación del 70 al 90% y en algunas aplicaciones biomédicas se utiliza con un grado de desacetilación mayor al 95% (Giraldo, 2015). Existen numerosos métodos basados en diversas técnicas para determinar esta propiedad que caracteriza al quitosano. Entre estas, podemos destacar la espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), la espectroscopía de UV, la espectroscopía de RMN (resonancia magnética nuclear), la conductimetría y la titulación potenciométrica. Sin embargo, muchos de estos métodos no son prácticos por sus altos costos y sofisticación dejando la titulación potenciométrica como la técnica más utilizada en la industria debido a su bajo costo y simplicidad (Rivero, 2012; Giraldo, 2015).
- **Grado de cristalinidad:** los materiales sólidos pueden ser cristalinos, semicristalinos o amorfos. Los cristalinos presentan un ordenamiento periódico de sus átomos, iones o moléculas. La quitina, al igual que la celulosa, se encuentra en la naturaleza formando una matriz sólida hidratada compuesta por regiones amorfas donde se encuentran embebidas zonas cristalinas organizadas en forma de fibras fuertes. Estas fibras brindan soporte al exoesqueleto de los crustáceos y los insectos, al igual que a las paredes celulares de los hongos. En dichas fibras las cadenas de quitina se encuentran empaquetadas y asociadas lateralmente mediante múltiples enlaces de hidrógeno. Al igual que la quitina, el quitosano en el estado sólido presenta regiones cristalinas inmersas en una fase amorfa. El grado de cristalinidad (en %) puede determinarse a partir del análisis de los difractogramas obtenidos por técnicas de difracción de rayos X (Rivero,

¹⁷ Un **polimorfo** es una fase cristalina sólida de un compuesto dado que resulta de la posibilidad de al menos dos configuraciones diferentes de las moléculas de ese compuesto en el estado sólido (Harris, 2017). De forma más general, cuando una sustancia puede existir en más de un estado cristalino, se dice que exhibe **polimorfismo**. También se puede distinguir entre el término **alotropía** y polimorfismo. Se puede entender el primero como un tipo particular de polimorfismo para describir la existencia de diferentes estructuras cristalinas de elementos, en contraposición a diferentes estructuras de compuestos (Bernstein, 2020). La alotropía se usa en casos que no serían reconocidos como polimorfos bajo una definición estricta de polimorfismo (por ejemplo, diamante, grafito y C_{60} , para los cuales los enlaces son tan diferentes que pueden ser considerados como compuestos diferentes) (Harris, 2017).

2012) y es un parámetro importante porque influye en la capacidad de adsorción de la que más adelante se hablará.

- **Solubilidad:** al introducir el quitosano en estado sólido en una solución ácida se ionizan sus grupos amino con los iones H_3O^+ disponibles en la solución (Ec. 2.1):



Al protonarse los grupos amino el quitosano se convierte en un **polielectrolito catiónico** soluble (**el único polielectrolito catiónico natural**). Lo que le sucede físicamente, es que, al estar ionizadas las aminas, estas son incapaces de formar puentes de hidrogeno con los ácidos carboxílicos del monómero siguiente (**Figura 2.2**), disminuyéndose el impedimento a la rotación, adicionalmente, la molécula acetilo es más pesada que la amina y al reducirse la presencia de estas, se ofrece una mayor rotación estérica, incrementándose la flexibilidad de la cadena polimérica y facilitando que el quitosano pase a ser un fluido. Por otro lado, el paso al estado líquido también se da gracias a que se altera el estado de carga del quitosano y este se convierte en un poli-ión positivo, y por lo tanto, empieza a formar parte de los iones disueltos en el medio acuoso.

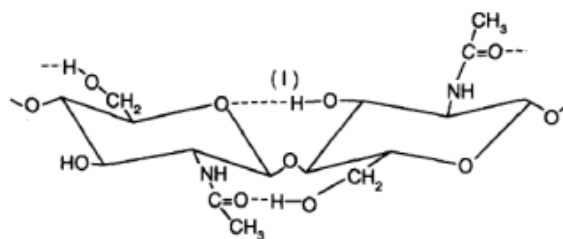


Figura 2.2: Enlaces puente de hidrogeno entre los monómeros de la quitina (Giraldo, 2015).

El quitosano es normalmente soluble a un pH menor de 6 (el pK_a del grupo amino en el quitosano varía entre 6,3 y 6,5 (Rivero, 2012)) y los factores que se deben tener en cuenta cuando se solubiliza son, el grado de desacetilación, el grado de polimerización y la distribución de los grupos acetilos y aminos a lo largo de la cadena. El grado de ionización es importante también y generalmente el quitosano se disuelve alrededor de un valor de 0.5. El mejor solvente para solubilizar el quitosano es el ácido fórmico pero el más utilizado es el ácido acético. También es soluble en ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido cítrico, siendo insoluble en ácido sulfúrico y fosfórico (Giraldo, 2015).

- **Peso molecular:** para el quitosano, así como para cualquier polímero, la solubilidad y la viscosidad dependen del peso molecular. Si se logra conocer el peso molecular y la conformación de las moléculas del biopolímero, se pueden estimar una gran cantidad de propiedades reológicas y mecánicas, como su coeficiente de fricción y de sedimentación, su volumen hidrodinámico, entre otras. Para la determinación del peso molecular de los polímeros, existen varios métodos conocidos, como; viscosimetría, osmometría de membrana, cromatografía de exclusión molecular SEC (SEC del inglés *Size Exclusion Chromatography*) o GPC (GPC del inglés *Gel Permeation Chromatography*) y dispersión de luz. Dentro de estas el método por viscosimetría es una técnica simple que se puede aplicar en la industria por su bajo costo, practicidad y utilidad en análisis rutinarios (Giraldo, 2015).

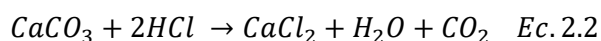
- **Toxicidad:** el quitosano es considerado no tóxico y como un polímero biológicamente compatible con los seres vivos. Se ha establecido que este polisacárido no puede ser digerido por los humanos, por lo que se considera como una fibra con cero calorías. La FDA (FDA del inglés *Food and drug administration*) lo aprueba en apósitos para heridas (Giraldo, 2015).

2.4.1.2 Obtención de quitosano

Como ya se mencionó, la quitina se extrae principalmente de los exoesqueletos de crustáceos, y en menor escala de los micelios de hongos y de la pluma de calamar. El proceso sigue una serie de pasos (Figura 2.3) (Rivero, 2012):

1. Comienza con el **acondicionamiento** de la materia prima, el cual consiste en el **lavado** con agua de los caparazones de crustáceos (generalmente de cangrejos o camarones) a procesar y separación de los restos indeseables que pueden quedar adheridos a los mismos (**descarnado**).
2. Posteriormente se procede a su **molienda** hasta obtener el tamaño de partículas adecuado para la extracción.
3. Luego se realiza la **desmineralización** para la cual se emplean soluciones diluidas de HCl a temperatura ambiente. Esto se realiza para retirar el principal componente inorgánico de los caparazones de los crustáceos: el CaCO₃.

El CaCO₃ reacciona con los iones H₃O⁺ y Cl⁻ disociados en la solución presentándose la siguiente reacción:



La reacción es exotérmica, por lo que es recomendable llevarla a cabo a temperatura ambiente, el tiempo debe ser corto para evitar la despolimerización (Giraldo, 2015).

4. Se realiza luego la **desproteínización** de los exoesqueletos, con una solución acuosa diluida de NaOH a una temperatura entre 60 y 100°C (Rivero, 2012). La desproteínización con NaOH se realiza para retirar las proteínas presentes que interfieren con la pureza de la quitina, este proceso a diferencia del descarnado se hace a altas temperaturas y en un menor lapso de tiempo para evitar la despolimerización de las cadenas polisacáridas (Giraldo, 2015).

Estos tratamientos previos no eliminan la coloración de los caparazones que se debe fundamentalmente a la presencia de pigmentos tales como astaxantina, cantaxantina, astaceno, luteína y β-caroteno, motivo por el cual su extracción se realiza a temperatura ambiente con acetona, cloroformo, éter, etanol, acetato de etilo o mezcla de estos solventes. Estos pigmentos son utilizados como aditivos alimentarios naturales en pescados como, por ejemplo, el salmón (Rivero, 2012).

5. La etapa final del diagrama de flujo comprende el proceso de **desacetilación** de la quitina (Figura 2.4).

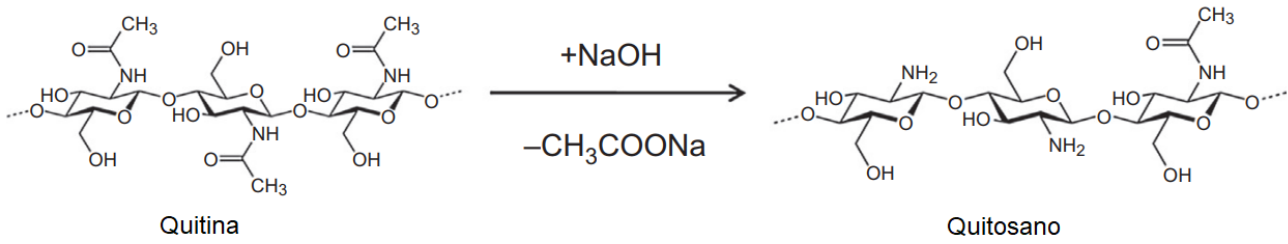


Figura 2.4: Reacción de desacetilación en medio alcalino a altas temperaturas (adaptado de Sivashankari & Prabakaran, 2017).

El mismo se lleva a cabo por hidrólisis de los grupos acetamida en medio fuertemente alcalino, a altas temperaturas. Para la obtención del quitosano, el grupo N-acetilo debe ser removido sin la hidrólisis del polisacárido, razón por la cual los métodos alcalinos son los más empleados. Generalmente la reacción se realiza utilizando soluciones concentradas de NaOH o KOH (40-50%) a temperaturas superiores a 100°C, preferentemente en atmósfera inerte o en presencia de sustancias reductoras (NaBH₄ o tiofenol) para evitar la depolimerización del polímero. Las condiciones específicas de la reacción dependerán de diversos factores, tales como el material de origen, el tratamiento previo, y el grado de desacetilación deseado (Rivero, 2012).

Otro método de desacetilación es el método enzimático que consiste en desacetilar la quitina por medio de la enzima quitinadesacetilasa, que cataliza la reacción de conversión de los monómeros 2-Acetilamina-2-desoxi-β-D-(+)-Glucopiranososa a 2-amino-2-desoxi-β-D-Glucopiranososa. La limitación de este proceso es que la enzima no es muy efectiva en la desacetilación de quitina insoluble, y por lo tanto es necesario un pretratamiento (Giraldo, 2015).

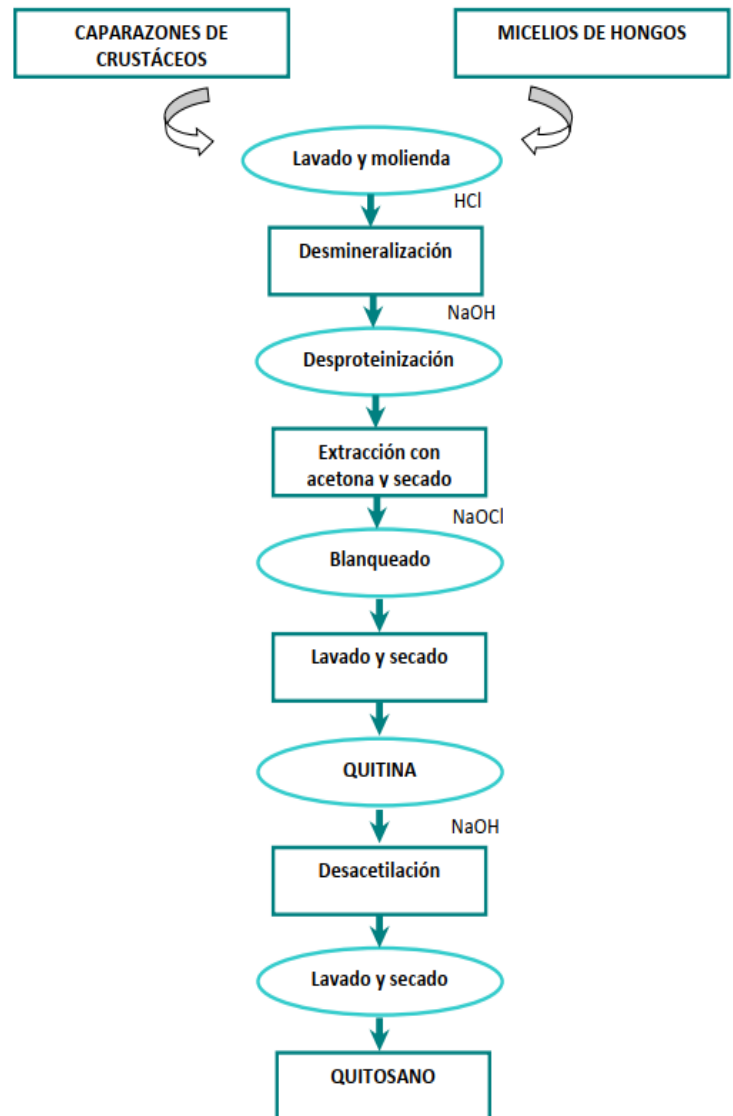


Figura 2.3: Diagrama de flujo de proceso de extracción de la quitina y posterior obtención del quitosano (Rivero, 2012).

2.4.1.3 Usos tradicionales y/o potenciales

De acuerdo con [Aranaz et al. \(2009\)](#) a diferencia de los polímeros sintéticos, la quitina y el quitosano, no presentan limitaciones en cuanto a biocompatibilidad, biodegradabilidad y toxicidad, además de ser naturalmente abundantes y renovables por lo que pueden ser usados en diversas áreas científico-tecnológicas. Además, el costo de producción es relativamente bajo ya que son un subproducto de la industria pesquera.

El quitosano posee excelentes propiedades tales como antifúngico, antivirósico, antimicrobiano, material biocompatible, biodegradable, no tóxico, emulsionante, absorbente de grasas, adsorbente de metales contaminantes, etc., que hacen que sea considerado de gran aplicación en distintos campos ([Dima & Zaritzky, 2019](#)):

- **Industria textil:** al inhibir el crecimiento bacteriano, permite evitar la descomposición de las fibras textiles que luego termina en olores indeseables. De esta forma el quitosano aporta a las prendas un tiempo de vida útil más prolongado haciéndolas más duraderas ([Giraldo, 2015](#)). A su vez, la incorporación del polisacárido le confiere a la fibra una textura más suave y facilita la absorción de los colorantes.
- **Medio ambiente:** su carácter de polielectrolito catiónico le confiere acción floculante y adsorbente y permite su uso para secuestrar metales pesados y remover colorantes lo que resulta de utilidad en la descontaminación de efluentes industriales. El uso del quitosano como **biofloculante y bioadsorbente se describirá en detalle en la sección 3.3.**
- **Análisis bioquímicos:** se lo emplea como biosensor, actuando como soporte para la inmovilización de enzimas sensibles a un sustrato específico. Un ejemplo de este uso es en la detección del nivel de glucosa en sangre donde la enzima glucosa-oxidasa es inmovilizada en quitosano. Otro ejemplo es la aplicación en la detección de fenoles en aguas residuales, en base a la propiedad del quitosano de inmovilizar a la enzima tirosinasa.
- **Química analítica:** aplicaciones cromatográficas, intercambiadores de iones, absorción de iones de metales pesados y absorción de ácidos, fabricación de electrodos específicos para metales, etc.
- **Biomedicina:** membranas de hemodiálisis, suturas biodegradables, sustituyentes artificiales de la piel, agente cicatrizante en quemaduras, liberación de insulina, transporte de agentes anticancerígenos, tratamiento de tumores (leucemia), control del virus, etc. ([Dima & Zaritzky, 2019](#)). Por su carácter catiónico y sus propiedades gelificantes y filmogénicas, ha recibido particular atención en la industria farmacéutica dado su potencial en el desarrollo de sistemas de liberación de fármacos. Se lo ha empleado como vehículo en la encapsulación de fármacos y se ha comprobado su efectividad en la protección y liberación de componentes activos en forma controlada, además de promover su absorción a través del epitelio ([Rivero, 2012](#)).
- **Agricultura y ganadería:** se lo emplea como protector contra microorganismos (bacterias y hongos, fundamentalmente) en las primeras etapas de la producción vegetal (almácigos y plántulas); en sistemas liberadores de fertilizantes, recubrimiento de semillas para su conservación durante el almacenamiento, aditivo para alimento de animales, en formulación de pesticidas, etc.
- **Cosméticos:** espumas de afeitar, cremas para la piel y el cuerpo.

BLOQUE II: Subproductos Agroindustriales

- **Industria alimentaria:** el quitosano se ha probado con éxito como aditivo y preservador de alimentos (se ha observado que inhibe el crecimiento de dos de los principales agentes patógenos transmitidos en los alimentos: *E. Coli* y *S. Aureus*). También ha sido utilizado como constituyente de materiales de embalaje biodegradables con resistencia mecánica, amigables con el medioambiente (incluso comestibles) y con características antimicrobianas para retardar el crecimiento de microorganismos, mejorando la calidad y la vida útil de los productos alimenticios y proporcionando una alternativa a los materiales de embalaje plásticos derivados del petróleo (Giraldo, 2015).

2.4.2 Alginato

Las algas marinas son recursos valiosos que se han utilizado de dos formas diferentes en la alimentación. Directamente en su forma natural o bien, pueden ser procesadas para obtener compuestos químicos, que a su vez, se emplean en diversos tipos de industrias. A los compuestos extraídos de las algas que tienen la propiedad de formar soluciones viscosas o geles, se les llama ficocoloides. Uno de los principales ficocoloides de importancia comercial es el **alginato** (Hernández-Carmona et al., 2012).

Los **alginatos** son polisacáridos indigeribles de origen natural que se producen y refinan comúnmente a partir de diversas algas pardas (principalmente de *Laminaria hyperborea*, *Macrocystis pyrifera*, *Ascophyllum nodosum*; en menor medida de *Laminaria digitata*, *Laminaria japonica*, *Eclonia maxima*, *Lessonia nigrescens*, *Sargassum sp.*) (Novak et al., 2019). Los polisacáridos son polímeros compuestos por unidades denominadas azúcares simples o monosacáridos, los cuales están unidos mediante enlaces glicosídicos (Ayarza León, 2015).

La estructura molecular del alginato (**Figura 2.5**) está compuesta por copolímeros binarios lineales no ramificados de residuos de ácido β -D-manurónico (M) y ácido α -L-gulurónico (G) unidos mediante enlaces 1,4-glicosídicos (Novak et al., 2019). Los residuos (M) y (G) están presentes en proporción, secuencia y peso molecular variables (Aguilhon et al., 2012). Así, el alginato no tiene sus unidades dispuestas en secuencias regulares, por lo cual no basta conocer la composición monomérica para describir su estructura química. Existen diversas formas del enlace glicosídico según cómo sea la secuencia de unión entre monómeros, esto genera 3 formas estructurales: el bloque GG, una estructura abultada o capsular; el bloque MM, una estructura tipo cinta plana; y el bloque MG, una estructura tipo escalera. El enlace glicosídico en un bloque MM se forma entre los carbonos ecuatoriales C-1 y C-4, mientras que en un bloque GG, se forma entre los carbonos axiales C-1 y C-4 (Ayarza León, 2015). En otras palabras, los bloques de secuencias MM, MG, se encuentran unidos por enlaces glucosídicos β (1-4); y los bloques GG, GM, unidos por enlaces glucosídicos α (1-4) (Arenas Ramirez, 2016). Estudios de resonancia magnética nuclear han demostrado que también hay secuencias de triadas (Hernández-Carmona et al., 2012), éstos se agrupan y se distribuyen en secciones constituyendo homopolímeros tipo bloques G (-GGG-), bloques M (-MMM-) o heteropolímeros en los que los bloques M y G se alternan (-MGM-) (Arenas Ramirez, 2016).

Este polímero debe su **carácter polianiónico** a los grupos carboxilo que aparecen a lo largo de la cadena. La composición y extensión de las secuencias y el peso molecular determinan las propiedades físicas de los alginatos.

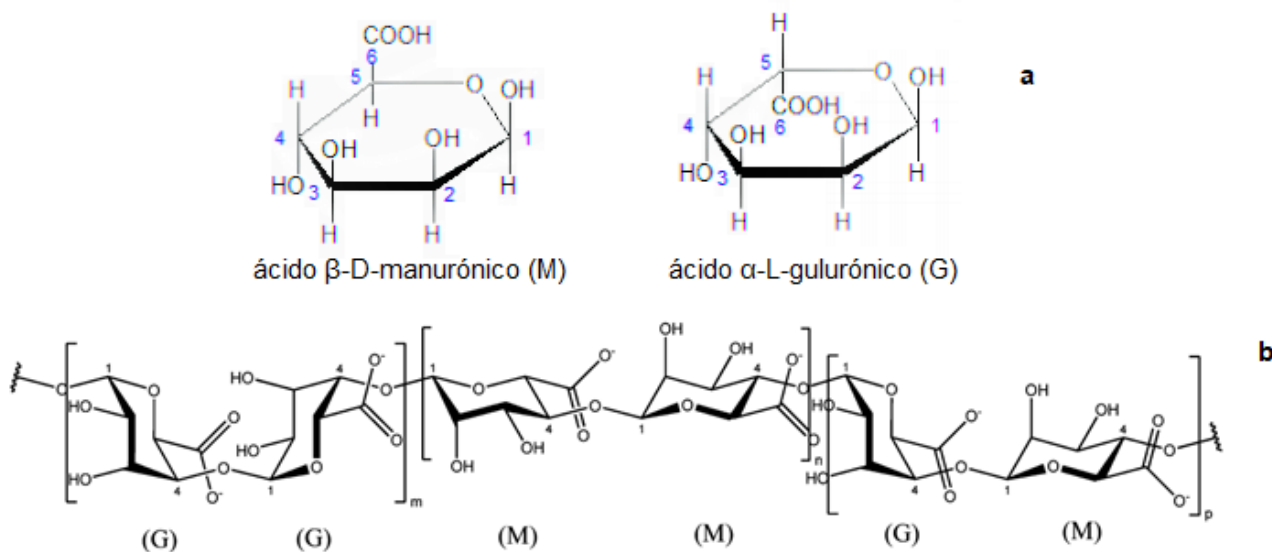


Figura 2.5: estructura del alginato: **(a)** monómeros constituyentes: ácido β -D-manurónico (M) y ácido α -L-gulurónico (G) (adaptado de [Ayarza León, 2015](#)) **(b)** formas estructurales dependiendo de la secuencia de monómeros; M: residuo de ácido β -D-manurónico; G: residuo de ácido α -L-gulurónico ([Aguilhon et al., 2012](#)).

Los alginatos son los polisacáridos más abundantes presentes en las algas marinas. Comprenden hasta 40% de su peso seco. Son los componentes estructurales de la pared celular de las algas, cuya función principal es dar rigidez, elasticidad, flexibilidad y capacidad de enlazar agua. En su estado natural, los alginatos se presentan como una mezcla de sales de los cationes que comúnmente se localizan en el agua de mar, principalmente Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ . Las proporciones en las que estos iones están unidos al alginato dependen de su composición, así como de la selectividad de enlace de los cationes alcalinotérreos por el alginato ([Avendaño-Romero et al., 2013](#)).

2.4.2.1 Propiedades que caracterizan al alginato

- Composición monomérica:** existen diversas técnicas analíticas para caracterizar la composición monomérica del alginato. Realizando una hidrólisis parcial con ácido y empleando la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de alta resolución de ^1H y ^{13}C , uni y bidimensional, se pueden determinar las frecuencias de las monadas F_G (fracción de unidades de guluronato), F_M (fracción de unidades de manuronato), los dúos F_{GG} , F_{MG} , F_{GM} , F_{MM} , y las triadas F_{GGG} , F_{GGM} , F_{MGG} , F_{MGM} , F_{MMM} , F_{MMG} , F_{GMM} , F_{GMG} . Estas frecuencias se calculan en base a diversas relaciones entre las áreas de las señales correspondientes. Consecuentemente se pueden determinar valores como la longitud promedio en número de los bloques-G (N_G), la longitud promedio en número de los bloques-G sin considerar las triadas $-\underline{MGM}-$ ($N_{G>1}$), y de forma equivalente, los valores N_M y $N_{M>1}$. En general, se puede lograr una buena caracterización determinando F_G y $N_{G>1}$ puesto que el contenido de ácido gulurónico está relacionado directamente con las propiedades de gelificación del alginato. Adicionalmente, se ha reportado el uso de la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) como método alternativo para determinar la proporción M/G y la composición de bloques de alginato separados por hidrólisis parcial ([Ayarza León, 2015](#)).

- **Peso molecular:** al igual que para el quitosano un parámetro importante de la caracterización del alginato es su masa molar promedio. Una de las técnicas más utilizadas en la determinación experimental del peso molecular de un polímero es la viscosimetría capilar. Se trata de un procedimiento que mediante una instrumentación sencilla permite conocer el peso molecular promedio viscosimétrico (Rivero, 2012). Las mediciones de viscosidad intrínseca de un polímero se relacionan con una masa molar promedio por medio de la ecuación de Mark-Houwink:

$$[\eta] = KM^\alpha \quad \text{Ec. 2.3}$$

los parámetros K y α son denominados constantes de Mark-Houwink y dependen de la naturaleza del polímero, del disolvente y de la temperatura. K y α son coeficientes calculados empíricamente válidos para cada sistema soluto-disolvente en particular utilizando como referencia muestras de peso molecular conocido, a una temperatura específica. K es función de la polaridad del solvente y de las fuerzas intermoleculares entre el soluto y el disolvente mientras que α permite estimar la flexibilidad de la macromolécula y su conformación en solución, es un factor de expansión que tiene en cuenta el cambio que la molécula de soluto experimenta en presencia del disolvente. Estos parámetros se pueden obtener para algunos polímeros a partir de la bibliografía disponible (Rivero, 2012).

- **Solubilidad:** el alginato tiene un carácter hidrofílico debido a sus abundantes grupos hidroxilo y carboxilo. Es insoluble en solventes orgánicos, aún en aquellos de gran polaridad como los alcoholes. La solubilidad en medio acuoso depende de varios factores: pH, composición y estructura, masa molar promedio, fuerza iónica, y contenido de cationes gelificantes.

El comportamiento del polímero frente a distintas condiciones de pH depende de su composición. Los pK_a 's de los monómeros ácido manurónico y gulurónico son 3,38 y 3,65, respectivamente. La adición de ácido bruscamente causa la precipitación de ácido algínico, pero si la adición es paulatina, se forma un gel de ácido algínico. La composición y estructura del alginato son también determinantes, pues los alginatos con mayor cantidad de secuencias alternantes MG precipitan a menor pH que aquellos con predominancia de secuencias homopoliméricas. Esto se relaciona con la mayor estabilidad del sólido homopolimérico por su mayor grado de orden cristalino y las fuertes interacciones por puentes de hidrógeno.

Como es común en los polímeros, una mayor masa molar promedio significa una menor solubilidad.

Aún con alginatos de baja masa molar, sus soluciones acuosas son considerablemente viscosas a concentraciones de 1 % (p/v).

Como en todo polielectrolito, la fuerza iónica del agua o solución acuosa en la que se disuelva el alginato tiene efectos sobre la extensión de la cadena polimérica, su viscosidad y su solubilidad. La disolución del alginato de sodio se basa en un proceso de difusión entre el seno del solvente y el solvente dentro del alginato hidratado. En agua, la concentración de iones en el interior del polímero es considerablemente mayor que en el exterior, por lo cual la difusión procede con relativa rapidez. En cambio, en una solución salina, la diferencia en concentración iónica es menor, por lo cual la difusión procede con mayor lentitud, resultando en un mayor tiempo para disolver al alginato.

La presencia de iones calcio Ca^{2+} u otros cationes multivalentes (Sr^{2+} , Cu^{2+} , etc.) a concentraciones mayores de 3 mM disminuye considerablemente la solubilidad del alginato pues este se entrecruza iónicamente formando un gel insoluble. Este problema es de especial

consideración cuando se emplean o preparan soluciones de alginato en aguas “duras” (Ayarza León, 2015).

- **Estabilidad:** las sales de alginato sólidas son considerablemente estables, y pueden durar por varios meses sin mayor degradación siempre que se mantengan en un ambiente seco, fresco y sin exposición al sol. Por el contrario, el ácido algínico es altamente susceptible a degradación por catálisis ácida intramolecular. El enlace glicosídico es susceptible a la degradación ácida, por radicales libres, por despolimerización óxido-reductiva, por radiación (microondas, rayos-γ) y, en menor medida, por degradación con álcali. Al ser un polímero natural, existen también enzimas (alginatoliasas) y microorganismos (*Azotobacter vinelandii*, *Pseudomonas aeruginosa*) que lo degradan. La degradación resulta en pérdida de viscosidad y disminución de su capacidad de gelificación (Ayarza León, 2015).
- **Toxicidad:** el alginato es un biopolímero no tóxico, biodegradable (Hurtado et al., 2020) para el cual existen diferentes estudios que indican la seguridad del uso de los alginatos en los alimentos. Los alginatos de sodio, potasio, calcio y amonio, ácido algínico y el alginato de propilenglicol, son aditivos alimenticios reconocidos como inocuos y seguros, según la *Food and Drug Administration* de los Estados Unidos. De la misma manera, están enlistados en el *Codex Alimentarius* que provee la *Food and Agriculture Organization* (FAO por sus siglas en inglés) y la *World Health Organization* (WHO por sus siglas en inglés) de las Naciones Unidas, donde se establece que los límites de ingesta diaria de ácido algínico y de sus sales derivadas para los humanos, es de 50 mg/kg de peso corporal, y del alginato de propilenglicol de 25 mg/kg de peso corporal (FAO, 2001) (Arenas Ramirez, 2016). También está aprobado para su uso alimenticio como aditivo por el Código Alimentario Argentino (CAA). Los límites del CAA coinciden con los fijados por sus homónimos internacionales.

2.4.2.2 Propiedades prácticas del alginato

La aplicación de los alginatos se basa en cuatro propiedades principales (Arenas Ramirez, 2016):

1. La primera concierne a su habilidad como espesante al ser disueltos en agua, generando un aumento en la viscosidad de la solución en la que se disuelven.
2. La segunda a su capacidad de retener agua.
3. La tercera se debe a su habilidad de formar un gel a partir de una serie de reacciones químicas de intercambio iónico que dan lugar a la formación de enlaces entre las cadenas adyacentes del polímero del alginato; particularmente se realiza un intercambio de iones sodio por cationes divalentes o trivalentes.
4. La cuarta se basa en la propiedad de formar películas.

Estas cuatro propiedades prácticas para aplicaciones con alginato también las tiene el quitosano.

1. Capacidad espesante: La capacidad del alginato como espesante se mide en función de su grado de polimerización (GP), el cual es una medida del peso molecular promedio de las cadenas que lo constituyen y se relaciona directamente con la viscosidad de sus soluciones. La pérdida de viscosidad en el almacenamiento es una medida del grado de despolimerización del alginato. Los alginatos con alto GP son menos estables que los que tienen un bajo GP (Arenas Ramirez, 2016).

2. Capacidad de retención de agua: pueden formar retículos poliméricos tridimensionales que poseen grupos hidrófilos capaces de absorber grandes volúmenes de agua o fluidos biológicos,

desde diez hasta miles de veces su propio peso, y son capaces de retenerlos bajo presión (Arenas Ramirez, 2016).

3. Capacidad gelificante: el proceso fundamental que involucra la formación de gel es la interacción entre alginato de sodio y cationes divalentes (como iones de calcio) o polímeros catiónicos. Cuando se agrega un catión divalente a la solución de alginato de sodio, el alginato de sodio experimenta una reacción de reticulación, el Na^+ de los bloques de ácido gulurónico (G) se intercambia con estos cationes divalentes para formar un gel insoluble en agua con una estructura característica conocida como "caja de huevo" (Figura 2.6). Diferentes cationes muestran una afinidad diferente por el alginato, de manera que la capacidad del alginato de sodio para unirse a cationes multivalentes sigue la secuencia de: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ (Wang et al., 2019).

Tomando como ejemplo al catión divalente Ca^{2+} , se sabe que la formación del gel se inicia a partir de una solución de alginato de sodio y una fuente de calcio externa o interna, desde donde el ion calcio se difunde hasta alcanzar la cadena polimérica. Debido a la conformación del ácido gulurónico los segmentos G exhiben una forma conocida como "cinta combada" que presenta cavidades entre ellas que tienen el tamaño adecuado para acomodar al ion calcio además de estar revestidas con grupos carboxílicos y otros átomos de oxígeno electronegativos. Como consecuencia de esta unión se produce un reordenamiento estructural en el espacio, resultando en un material sólido con las características de un gel (Figura 2.6). El grado de gelificación depende de la hidratación del alginato, la concentración del ion calcio y la proporción de ácido gulurónico (Arenas Ramirez, 2016).

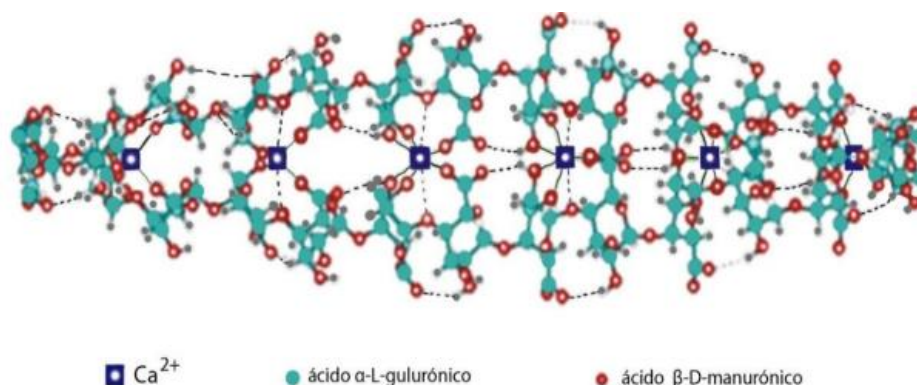


Figura 2.6: modelo de gelificación del alginato conocido como "caja de huevos" (Arenas Ramirez, 2016).

Los principales factores a considerar en la gelificación son la composición y estructura secuencial, la concentración, la cantidad de iones gelificantes, la presencia de quelantes (EDTA, fosfatos, citrato) y la proporción M/G. Esta última es un factor determinante de las propiedades de gelificación. Cuanto mayor sea la cantidad de residuos de ácido gulurónico, es decir, menor cociente M/G, el gel es más rígido (Ayarza León, 2015). En otras palabras, si en la estructura polimérica hay mayor cantidad de bloques G, generalmente el gel es duro y frágil, mientras que con la presencia de mayor proporción de bloques M, el gel formado se presenta suave y elástico (Arenas Ramirez, 2016).

Las concentraciones del alginato y de la solución de cationes gelificantes controlan la velocidad de entrecruzamiento puesto que este es un proceso difusivo. Por último, la presencia de agentes quelantes selectivos para cationes multivalentes puede emplearse tanto para regular la cinética del entrecruzamiento como para descomponer el gel (Ayarza León, 2015).

Los geles pueden formarse en un rango de temperaturas relativamente amplio, y son termoestables. Sin embargo, la temperatura sí influye sobre la cinética de la gelificación, así como en las propiedades finales del gel (Ayarza León, 2015).

Debido a que la gelificación es muy rápida, no se puede generar un gel homogéneo por mezcla directa de las soluciones de alginato y de los cationes multivalentes. La liberación controlada del catión de entrecruzamiento se puede realizar con dos métodos: el de difusión y el de gelificación *in situ* (Ayarza León, 2015).

- En el método de difusión, se añaden gotas de la solución de alginato en una solución con algún catión gelificante (por ej. CaCl_2). La gelificación es bastante rápida, formándose una perla de alginato. A medida que transcurre el tiempo, el alginato difunde hacia la superficie de la perla, mientras que el catión, lo hace hacia el interior. Se genera así una diferencia en la concentración de alginato entre la superficie y el centro de la perla. La adición de cationes no gelificantes produce una desestabilización del gel, lo cual causa que se hinche considerablemente. Para obtener una mayor homogeneidad, se emplea alginato de alta masa molar y una alta concentración de cationes gelificantes y no-gelificantes. Esta técnica resulta útil si se quiere inmovilizar o encapsular algún agente presente en la solución de alginato (Ayarza León, 2015).
- En el método de gelificación *in situ*, se mezcla una solución de alginato con una solución del catión gelificante en estado inactivo. Por ejemplo, se puede emplear sales insolubles de calcio CaCO_3 o CaSO_4 , o Ca^{2+} coordinado con algún agente quelante. Generalmente, el catión gelificante es liberado variando el pH de la solución, por adición de ácidos orgánicos o lactonas, y a medida que se libera dicho catión, se van formando simultáneamente varios núcleos de gelificación que, finalmente, se entrecruzan. En comparación con el método anterior, la gelificación es más lenta y, además, la fortaleza del gel depende en mayor grado de la masa molar del alginato. Sin embargo, los geles obtenidos son mucho más homogéneos. Este método permite un mayor control de la cinética de gelificación, lo cual resulta útil si se quiere fabricar un gel para un determinado uso (Ayarza León, 2015).

La principal diferencia entre los mecanismos de gelificación por difusión e *in situ* es la cinética del proceso. Si lo que se pretende es el control de la transición solución-gel, en el proceso de gelificación por difusión los factores a manipular son la concentración de calcio y la composición del polímero. Mientras que para el proceso de gelificación *in situ* se deben considerar la solubilidad y concentración de la sal de calcio y la concentración del agente secuestrante y del ácido orgánico empleados (Arenas Ramirez, 2016).

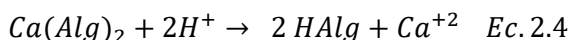
4. Capacidad de formar películas: la formación de las películas involucra asociaciones inter e intramoleculares de las cadenas de los polímeros para formar una red capaz de atrapar e inmovilizar el solvente, a la que se pueden incorporar aditivos específicos (Rivero, 2012). Las películas de alginato pueden ser de dos tipos con diferentes propiedades: películas solubles en agua utilizando alginato de sodio y películas solubles en aceite utilizando alginato de calcio. Las películas solubles en agua se pueden formar por moldeo y deshidratación (técnica conocida como *casting*) de una solución de alginato o por extrusión de una solución de alginato en un no-disolvente que se mezcla con agua, tal como acetona o etanol. Estas películas son impermeables a la grasa y ceras, pero permiten que el vapor de agua pase a través de ellas ya que son de naturaleza hidrofílica; son quebradizas cuando están secas, pero pueden ser plastificadas con glicerol, sorbitol o urea. Cuando se necesita una película con alto contenido en sólidos, se debe utilizar un alginato de muy baja viscosidad y cuando se necesita una película con mayor resistencia se requiere el uso de alginatos de viscosidad más alta con un mayor grado de polimerización (Arenas Ramirez, 2016).

2.4.2.3 Obtención de alginato

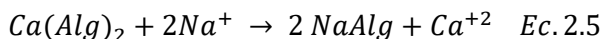
El proceso de manufactura comienza con la recolección del alga, la cual puede encontrarse naturalmente o ser cultivada, a fin de no afectar su abundancia y distribución en el mar. De entre las diversas especies de algas pardas, se extraen alginatos con diferentes propiedades, principalmente debido a la variación de la proporción M/G y de la composición estructural. Incluso se pueden encontrar diferencias en la composición del alginato según las partes del alga de la que se extraiga (Ayarza León, 2015).

Una vez recolectada el alga, esta puede almacenarse en forma húmeda o seca. El alga húmeda se corta en pequeños pedazos, se trata con solución diluida de formol y se almacena en tanques de concreto por varios meses. El alga también puede secarse al ambiente, triturarse y almacenarse por meses. Cuando va a ser usada, se la hidrata remojándola por varias horas. Por otro lado, algunos productores emplean el alga húmeda intacta para la extracción. En general, la trituración es más ventajosa pues permite un manejo más sencillo a nivel de planta, e incrementa la superficie de reacción en los tratamientos posteriores (Ayarza León, 2015).

El alginato en el alga se encuentra principalmente como la sal de calcio, la cual es insoluble en agua, y en menor medida como sales de sodio, potasio, magnesio, estroncio y bario. En el pre-tratamiento (**Figura 2.7a**), se trata el alga con una solución de formol para remover los compuestos fenólicos que le dan un color oscuro indeseable, y se remoja en ácido clorhídrico diluido por periodos cortos de tiempo para convertir el alginato de calcio a ácido alginico, según la reacción:



La conversión no es total, pero busca remover la mayor cantidad de calcio sin degradar el alginato. Posteriormente, la extracción del alginato como su sal de sodio se realiza con un tratamiento alcalino con una solución de carbonato de sodio, los detalles se muestran en la **Figura 2.7b**. El resultado del tratamiento es un lodo de alga que se separa del alginato disuelto por medio de un filtro de tambor rotatorio. En la extracción, compiten procesos de intercambio iónico y neutralización ácido-base:



Las condiciones de reacción afectan la viscosidad final del alginato. El alginato de sodio se disuelve formando una solución muy viscosa, mientras que la celulosa y otros compuestos insolubles del alga quedan en suspensión. Para separar los residuos insolubles, primero es necesario diluir el extracto entre 4 a 6 veces su volumen con agua. Luego, se puede emplear la flotación, con ayuda de un floculante, o la filtración, con perlita o tierra diatomea. Adicionalmente, se pueden realizar otras filtraciones dependiendo de la pureza que se necesite para un determinado uso.

Una vez que se tiene la solución de alginato de sodio, se pueden emplear dos métodos de purificación, como se muestra en la **Figura 2.7c**:

- *Método del alginato de calcio.* La solución de alginato de sodio se añade a una solución de cloruro de calcio, lo que da lugar a la formación de fibras. Los iones calcio generan un entrecruzamiento iónico entre las cadenas de alginato, lo cual lo vuelve un gel insoluble en agua. Si se desea decolorar el alginato, este se trata con una solución de hipoclorito de sodio. Luego, se reemplaza a los iones Ca^{2+} con H^+ por adición de ácido clorhídrico diluido, lo que da lugar al ácido alginico, que también es insoluble. El ácido alginico se lava con agua y se comprime con una prensa para deshidratarlo. El producto debe contener al menos 25 % (p/p) de sólido. Este se convierte a alginato de sodio por neutralización con álcali en solución acuosa, lo que da lugar a una pasta viscosa. La pasta puede ser lavada en alcohol (metanol,

etanol, 2-propanol) con lo cual precipitan fibras de alginato de sodio, o puede ser prensada a través de una malla con hoyos circulares para formar pellets. Finalmente, el alginato de sodio es secado en una bandeja con aire caliente antes de ser pulverizado.

- *Método del ácido algínico.* En este caso, el ácido algínico se precipita directamente de la solución de alginato de sodio por adición de ácido clorhídrico diluido, lo que da lugar a un precipitado gelatinoso. El ácido algínico se separa por flotación con inyección de aire. Luego, se procede a deshidratarlo por compresión o por centrifugación, y eso resulta en un producto con al menos 25% (p/p) de sólido. Este se puede convertir a alginato de sodio por el método descrito anteriormente o, por un método alternativo, la conversión se realiza con álcali en suspensión con alcohol (metanol, etanol, 2-propanol). Finalmente, el alginato de sodio es secado y pulverizado.

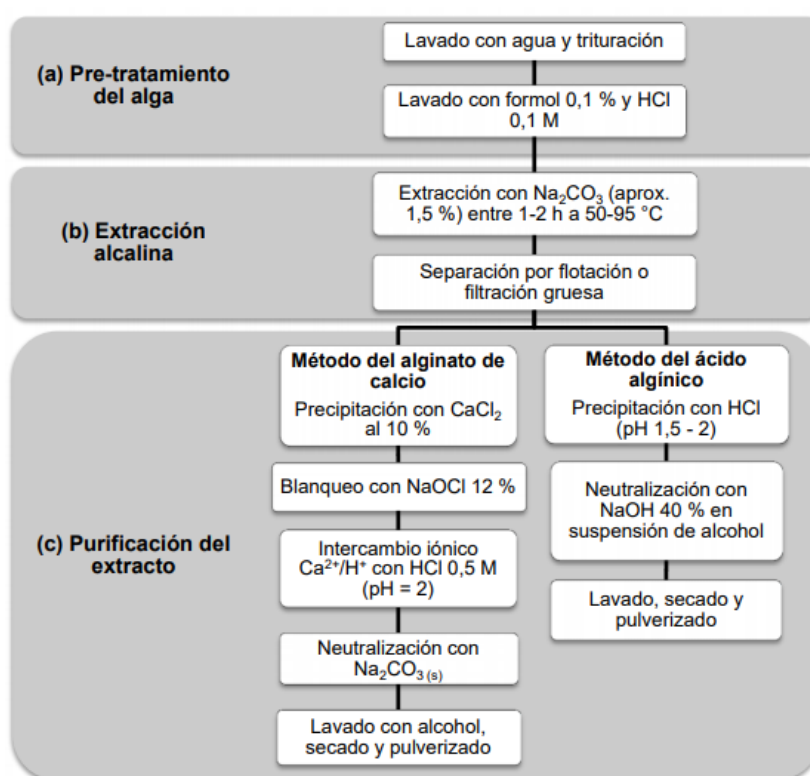


Figura 2.7: Etapas del proceso de extracción y purificación del alginato de sodio (Ayarza León, 2015).

2.4.2.4 Usos tradicionales y/o potenciales

El alginato es un biopolímero no tóxico, biodegradable y renovable que por su amplia gama de propiedades tiene aplicaciones en muchas áreas diferentes como la industria química, **la industria textil**, la industria de la congelación, la industria gastronómica, en aplicaciones biotecnológicas, en la industria farmacéutica, la industria biomédica y su más reciente uso en la bioimpresión 3D dentro de la medicina regenerativa (Hurtado et al., 2020). Además, al igual que el quitosano, **el alginato tiene aplicaciones en el tratamiento de efluentes las cuales se discutirán en detalle en la sección 3.3.**

- **Industria química y textil:** el alginato presenta excelentes propiedades químicas para la formulación de detergentes para ropa, la producción de tintas de impresión textil y para la coloración de tejidos. Los alginatos son los espesantes más utilizados en la impresión de tejidos de celulosa. Además de proporcionar una alta viscosidad, consiguen cambiar o alterar las propiedades reológicas de la pasta de impresión y proporcionar un alto rendimiento del proceso de teñido. Este material, junto con los iones de cobre, es capaz de reducir considerablemente la actividad microbiológica, especialmente de la bacteria Gram-negativa *Escherichia coli*, en los tejidos formados por la lana. El alginato se ha utilizado también junto a nanopartículas de TiO₂ para producir tejidos antibacterianos y resistentes a múltiples lavados con agua. La mezcla de fibras de alginato con gelatina en un medio con cloruro de calcio y etanol favorece la formación de una estructura fibrosa estable. Además, se ha observado que las propiedades de las fibras de alginato en la industria textil mejoran cuando se introducen más iones de sodio en la composición de la estructura del polímero. Finalmente, hay que destacar que con el fin de mejorar las propiedades del nylon en los tejidos, se lo entrecruza con alginato.
- **Industria de la gastronomía y congelación:** debido a sus exclusivas propiedades de aglutinamiento, espesamiento, gelificación, formación de película y estabilización, el alginato y sus muchos derivados tienen una larga historia de uso en alimentación e incluso como aglutinante en acuicultura. Su capacidad espesante es útil en las salsas, jarabes, coberturas para helados, etc. Se requiere gelificación en postres y jaleas instantáneas de leche, crema de relleno de panadería y pasteles de frutas. Para mejorar la textura de un helado es necesaria una viscosidad adecuada. Esta propiedad tan importante de un buen helado puede conseguirse mediante una mezcla de gelatina y alginato de sodio entre otros compuestos. Si se desea retardar la cristalización se puede añadir isotiocianato de rodamina a una solución con alginato y sacarosa. Por otro lado, la esferificación con alginato se ha utilizado para encapsular distintos alimentos como el caviar siendo un ingrediente esencial en el desarrollo de la cocina molecular.
- **Biología:** el alginato tiene aplicaciones biotecnológicas para el encapsulado e inmovilización de enzimas. El primer y novedoso medio de gel que se utilizó para encapsular las enzimas fue un **hidrogel**¹⁸ de alginato. La inmovilización de enzimas mediada por el polisacárido alginato proporciona un mayor nivel de actividad de enzimas como la quitinasa, una enzima que tiene grandes aplicaciones en biotecnología, principalmente para la producción de vacunas. También se han fijado y encapsulado diferentes probióticos para obtener diversas ventajas: mayor productividad, mejor control de los procesos y mantenimiento de la capacidad estable y actividad biocatalítica durante un intervalo de tiempo más largo. Una monocapa de alginato sobre una membrana de polisulfona comercial se utiliza para inmovilizar de forma no covalente diferentes tipos de enzimas. La matriz formada por la adición de alginato permite aumentar el grado de cooperación enzima-sustrato. Las enzimas se inmovilizan en el gel de alginato promoviendo nuevas estrategias, ya que permite que las enzimas no se filtren en el medio y el producto se libere al exterior. La capacidad de la inmovilización para hacer reutilizables y estables las enzimas de alto coste ha significado un gran avance y por tanto ha atraído mucha atención en la industria de bioprocesado. Los geles

¹⁸ El término "hidrogel" representa una red polimérica insoluble en agua que tiene capacidad para absorber una gran cantidad de agua. Un hidrogel es un gel polimérico macromolecular construido a partir de una red de cadenas poliméricas reticuladas (Maitra & Shukla, 2014).

de alginato también se utilizan como vehículos de suministro de células en ingeniería tisular para permitir la localización de las células trasplantadas y controlar su destino. Empresas como *Sperm Vital* utilizan el alginato para aumentar las probabilidades de éxito en la inseminación de ganado vacuno, ya que se permite una liberación controlada de los espermatozoides en el útero durante un período de tiempo más prolongado.

- **Industria farmacéutica:** puede utilizarse en su forma de sal como espesante para cremas o medicamentos tópicos. La gran diversidad existente de tipos de alginato con diferentes masas moleculares y proporciones diferentes entre grupos D-manurónico y L-gulurónico es relevante en la industria farmacéutica para el desarrollo de nuevos productos. Los alginatos también sirven para aglutinar diversas sustancias y hacerlas visibles como comprimidos de uso oral. Los hidrogeles de alginato pueden ser muy útiles en la liberación controlada y localizada de fármacos y macromoléculas de bajo peso molecular para la regeneración tisular. La liberación de estas sustancias encapsuladas en polímeros de alginato permite una actuación más precisa y un tratamiento más sostenido en el tiempo

- **Industria biomédica:** dentro de la industria biomédica, el alginato, que suele utilizarse como alginato ultrapuro, ya que la presencia de endoxinas y otros compuestos pueden producir efectos adversos en aplicaciones *in vivo*, presenta amplias aplicaciones en la industria oftalmológica, odontológica y en prótesis. De este modo, dentro de la industria oftalmológica el alginato se utiliza para la producción de lentes de contacto. Además, se han desarrollado hidrogeles de colágeno que contiene microesferas de alginato con proteínas encapsuladas para la solución de problemas oculares.

En la industria dental, el alginato se aplica como uno de los materiales de impresión más importantes del mundo. La pasta producida por el alginato se utiliza en esta área industrial para la fijación y fabricación de prótesis. Además, se están estudiando nuevas composiciones de impresión de alginato con propiedades mejoradas tanto para uso dental como hospitalario. Hoy en día, se realizan impresiones completas de alginato para su uso facial posquirúrgico y se fijan para evitar que se desprendan. Las ventajas de la aplicación de alginato en la industria protésica incluyen un coste reducido, una alta tolerabilidad para el paciente, una maleabilidad eficiente, un tiempo de uso reducido, una instrumentación y un procedimiento de ejecución muy sencillo y la posibilidad de detectar una impresión específica en un solo paso. Con el tiempo, el alginato se ha considerado como el primer material de impresión válido y seguro desde el punto de vista clínico.

Sin embargo, el uso del alginato en biomedicina va más allá. Por un lado, este biopolímero juega un papel fundamental en la quelación de metales pesados en medicina. La toxicidad por metales pesados es un problema a nivel global que puede causar problemas de salud de diversos grados en diversos órganos y sistemas. Aunque hoy en día se utilizan quelantes intravenosos como el EDTA, lo cierto es que tienden a aparecer efectos secundarios debido a que une indistintamente metales pesados y minerales esenciales para el correcto funcionamiento del organismo. La ventaja que suponen los alginatos de bajo peso molecular con respecto a los quelantes ampliamente utilizados se basa en que son capaces de unirse selectivamente a los metales pesados, dejando intactos a los elementos minerales esenciales.

- **Bioimpresión 3D:** La bioimpresión 3D, o *bioprinting* en inglés, es una técnica que permite la fabricación directa de un tejido vivo u órgano completo artificial. Esto se lleva a cabo mediante la combinación de biomateriales, células y factores de crecimiento. Para ello, se realiza un paso previo de preimpresión en el que se utilizan modelos de tomografía computarizada

óptica y 3D, y datos de resonancia magnética del tejido u órgano que se pretende copiar. A partir de estas, se dispensan, capa por capa, los bloques de construcción multicelular con bioenlaces y se escalan para la fabricación de la construcción final. El resultado es la producción automática y reproducible de tejidos vivos y funcionales en 3D que son herramientas más reproducibles y realistas a la hora de llevar a cabo experimentos con fármacos o estudios toxicológicos e incluso para realizar trasplantes. Sin embargo, no cualquier material es susceptible de ser usado para este fin, ya que debe cumplir ciertos requisitos de biocompatibilidad y propiedades estructurales y/o mecánicas básicas, para lo cual los más recomendados son los hidrogeles, más concretamente los de alginato. Los hidrogeles basados en alginato son los más utilizados en el campo de la bioimpresión 3D debido a que este es un polímero de origen natural, biodegradable, no tóxico y no inmunogénico, además de que posee un precio relativamente económico. No obstante, el alginato también presenta sus inconvenientes, ya que la degradación del alginato es lenta y difícil de controlar. Esto supone un problema, dado que para que haya una buena regeneración tisular el material debe degradarse y permitir que las células fabriquen su propia matriz extracelular. Además, las propiedades requeridas para la fabricación de distintos tejidos son diferentes, por lo que suele ser necesario combinar el alginato con otros biomateriales para conseguir las propiedades mecánicas y estructurales óptimas para cada caso. Así pues, el alginato combinado con otros biomateriales tiene, hoy en día, un papel fundamental en la regeneración de tejidos, destacando entre ellos el cartílago, hueso y tejido vascular.

2.5 Subproductos agrícolas

2.5.1 Pectina

La pectina es estructural y funcionalmente el polisacárido más complejo en las paredes celulares de las plantas. Constituye el 35% de las paredes primarias en dicotiledóneas y monocotiledóneas¹⁹ que no son gramíneas, del 2 al 10% de las paredes primarias de gramíneas y otros commelinoides²⁰, y hasta el 5% de las paredes en tejido leñoso (Mohnen, 2008).

Las sustancias pécticas se encuentran sin excepción en todas las plantas superiores, en las regiones intercelulares y en las paredes celulares. Las paredes celulares se componen principalmente de celulosa, hemicelulosas, proteínas y pectina, encontrándose esta última en la lámina media, sirviendo de material de cementación entre las células, como muestra la **Figura 2.8** (Calabrano et al, 2014).

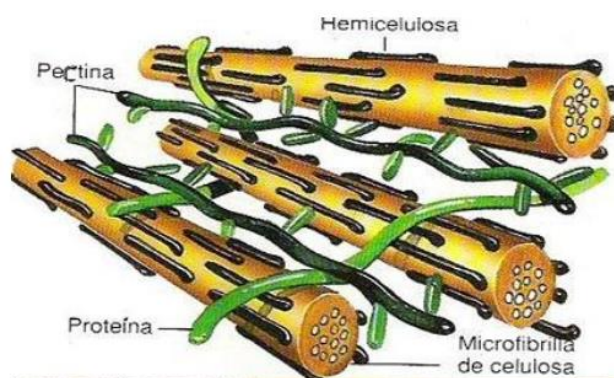


Figura 2.8: Esquema donde se ilustra la ubicación de las cadenas de pectina en la pared celular (Calabrano et al, 2014).

En la mayoría de los tejidos vegetales y en las frutas inmaduras gran cantidad de material está presente en forma insoluble en agua llamada protopectina, transformándose a su forma más soluble con la madurez. Esta variación de solubilidad influye en los cambios de textura que ocurren durante el proceso fisiológico de maduración (Calabrano et al, 2014).

El contenido en pectinas de los tejidos vegetales varía según el origen botánico y anatómico de la planta, tal como se muestra en la **Tabla 2.7** (Calabrano et al, 2014).

Tabla 2.7: Porcentaje de pectina en vegetales y tejidos vegetales

Origen	Contenido en pectina (%)
Papa	2,5
Zanahoria	10,0
Tomate	3,0
Manzana	5,5
Girasol	25,0
Fibra de algodón	0,7
Semilla de limón	6,0
Corteza de limón	32,0
Pulpa de limón	25,0

¹⁹ Se trata de una de las dos clases de plantas con flor (Angiospermas). Son casi siempre herbáceas y a ella pertenecen plantas muy conocidas, como lirios, azucenas, orquídeas, gramíneas (trigo, maíz, caña de azúcar) y palmeras. Diversos caracteres florales y vegetativos las diferencian de las dicotiledóneas, la otra gran clase de angiospermas (González, 2015).

²⁰ Un subgrupo de monocotiledóneas derivado filogenéticamente (The Angiosperm Phylogeny Group; 1998).

Químicamente la pectina es un importante heteropolisacárido **con carácter polianiónico** que comprende polímeros conformados por unidades de ácido galacturónico (**GaIA**) enlazados en las posiciones α -1,4; que conforman estructuras conocidas como homogalacturonano (**HG** \approx 65%), ramnogalacturonano I (**RG-I** \approx 20-35%), ramnogalacturonano II (**RG-II** \approx 2-10%) y xilogalacturonano (**XG** \approx 2-8%) (**Figura 2.9**) ([Pacheco, 2019](#)).

Estas diferentes estructuras se encuentran covalentemente unidas formando así el complejo péctico o macromolécula completa de pectina. Sin embargo, continúa en discusión la forma en la cual los diferentes bloques constituyentes mencionados se hallan ubicados unos en relación a los otros en el complejo macromolecular ([Basanta, 2013](#)).

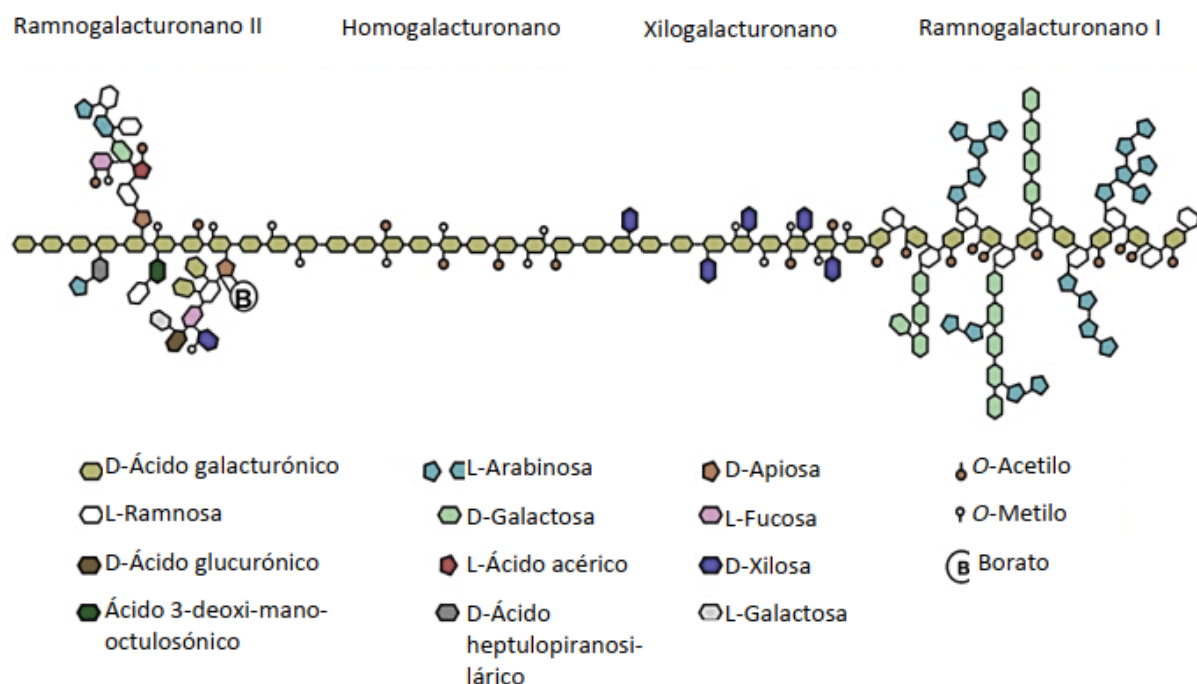


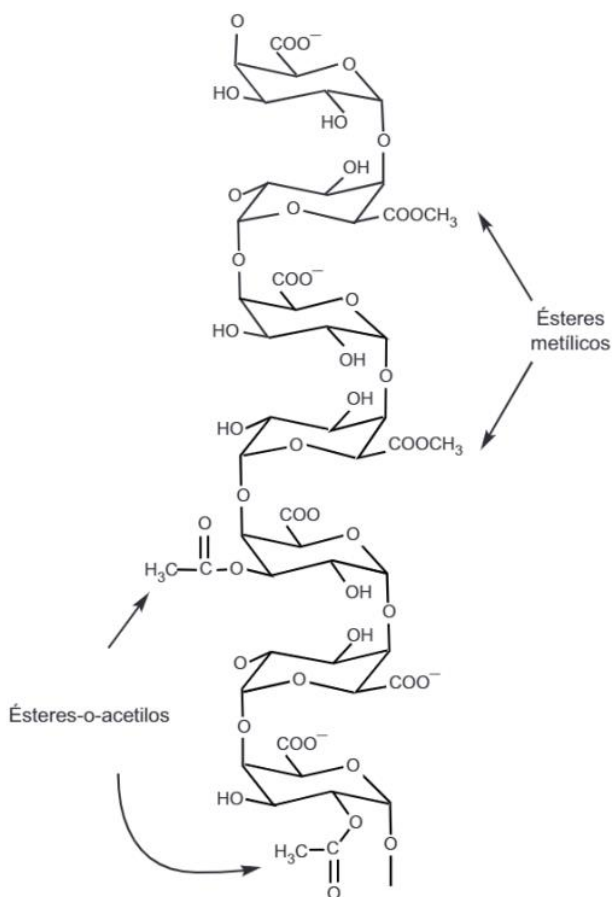
Figura 2.9: Estructura esquemática de la pectina mostrando los cuatro polisacáridos pécticos homogalacturonano (HG), xilogalacturonano (XG), ramnogalacturonano I (RG-I) y ramnogalacturonano II (RG-II) unidos entre sí. La estructura representativa de la pectina que se muestra no es cuantitativamente precisa ([Pacheco, 2019](#); [Mohnen, 2008](#)).

El ácido galacturónico comprende aproximadamente el 70% de pectina y todos los polisacáridos pécticos contienen ácido galacturónico unido en la posición O-1 y O-4 ([Mohnen, 2008](#)). Esto se refiere al enlace α -1-4 entre dos moléculas de ácido galacturónico. Generalmente se expresa la posición del C pero en estos polisacáridos es indistinto hablar de las posiciones del C o del O.

La pectina tiene una estructura aniónica lineal con regiones que no presentan cadenas laterales conocidas como "regiones lisas" o del inglés "*smooth regions*" (que involucran al HG y al XG) y regiones con cadenas laterales no iónicas conocidas como "regiones peludas" o del inglés "*hairy regions*" (que involucran al RG-I y RG-II) ([Mellinas et al., 2020](#)).

El polisacárido péctico más abundante es el **homogalacturonano** (HG), un homopolímero lineal de ácido galacturónico enlazado en las posiciones α -1,4 que comprende el 65% de pectina. El HG está parcialmente metilesterificado en el carboxilo C-6, puede estar O-acetilado en O-2 o O-3 del ácido galacturónico, y puede contener otros ésteres potencialmente reticulantes de estructura incierta (**Figura 2.10**). Se ha demostrado que el HG está presente en tramos de aproximadamente 100

residuos de GalA de longitud, aunque se han detectado regiones más cortas de HG intercaladas entre otros polisacáridos pécticos. Los otros polisacáridos pécticos son considerablemente más complejos en estructura que el HG e incluyen los HG sustituidos ramnogalacturonano II (RG-II), xilogalacturonano (XG) y apiogalacturonano (AP), junto con el polisacárido péctico ramnogalacturonano I (RG-I), estructuralmente más variable (Mohnen, 2008).



El **ramnogalacturonano I (RG-I)** representa alrededor del 20% al 35% de la pectina y muestra una estructura más compleja que la HG. Contiene un esqueleto que consiste de la repetición del disacárido $[-\alpha\text{-D-GalA-1,2-}\alpha\text{-L-Rha-1-4-}]_n$, es decir, que consiste en L-ramnosa y ácido galacturónico que también pueden acetilarse en las posiciones 2 o 3. Además, una gran cantidad de estructuras de L-ramnosa están sustituidas en O-4 (o C-4, es lo mismo) por diferentes azúcares neutros como D-galactosa y L-arabinosa. Exhibe un alto grado de expresión dependiente del desarrollo y del tipo celular en cuanto al tipo y número de azúcares, oligosacáridos y oligosacáridos ramificados unidos a su esqueleto. No se comprende la razón de este nivel de variación en la estructura de RG-I, pero sugiere una especialización funcional diversa. Entre el 20 y el 80% de los residuos de ramnosil en el esqueleto de RG-I tienen cadenas laterales que contienen residuos de $\alpha\text{-L-Arabinofuranosil (Araf)}$ y $\beta\text{-D-Galactopiranosil (Galp)}$ individuales, lineales o ramificados (Mellinas et al., 2020; Mohnen, 2008).

Figura 2.10: Estructura primaria del polímero lineal HG (Chasquibol-Silva et al., 2008).

El **ramnogalacturonano II (RG-II)** representa aproximadamente el 10% de la pectina y es el componente estructuralmente más complejo. A pesar de que es un componente relativamente menor en la cadena de pectina, el RG-II juega un papel central en la estructura de las paredes celulares de las plantas. Pequeñas modificaciones de estructura de RG-II conducen a reducciones en la formación de dímeros y pueden causar severos defectos de crecimiento. Por tanto, la dimerización de RG-II en la pared celular puede ser crucial para el crecimiento y desarrollo normal de las plantas. Este dominio está compuesto por un esqueleto HG de (al menos ocho) residuos de $\alpha\text{-D-GalA}$ unidos en 1,4 con ramificaciones laterales que consisten en diferentes tipos de azúcares (ramnosa, fucosa, xilosa, galactosa, apiosa o ácido acérico) en más de 20 tipos diferentes de vínculos (Mellinas et al., 2020).

Otros dos galacturonanos sustituidos, **xilogalacturonano (XG)** y **apiogalacturonano (AP)**, tienen una expresión más restringida. XG es un HG sustituido en O-3 con cadenas laterales de $\beta\text{-D-xilosa}$. Se ha encontrado ocasionalmente que la xilosa unida en la posición O-3 está sustituida adicionalmente en O-4 con otra xilosa unida en posición β . XG es más prevalente en tejidos reproductivos, aunque también se ha detectado XG en tallos y hojas de *Arabidopsis* (un género de plantas herbáceas). El apiogalacturonano (AP), un HG sustituido en O-2 o O-3 con D-apiofuranoosa, está presente en monocotiledóneas acuáticas como *Lemna* (Mohnen, 2008).

2.5.1.1 Propiedades que caracterizan a la pectina

- **Grado de esterificación:** un factor importante que caracteriza las cadenas de pectina es el grado de esterificación (**DE**, del inglés *degree of esterification*) de los grupos carboxilos de los residuos de ácido urónico con metanol (Calabrano et al, 2014). El grado de esterificación (DE) es un parámetro importante para la definición de las aplicaciones de pectina y se define como el porcentaje de grupos carboxilo esterificados presentes en la estructura de la pectina (Mellinas et al., 2020). Hay una amplia gama de grados de esterificación dependiendo de la especie vegetal, tejido y madurez. En general las pectinas de un tejido vegetal en particular tienen una gama de grados de esterificación que va del 60 al 90% (Calabrano et al, 2014).

En relación al grado de esterificación se puede hablar de la **clasificación de las sustancias pécticas**. Según la American Chemical Society (ACS), las sustancias pécticas se clasifican en 4 grupos principales: protopectina, ácido péctico, ácido pectínico y pectina. Mientras que las protopectinas son insolubles en agua, las otras tres son parcial o totalmente solubles en agua. En la **Tabla 2.8** se resume la clasificación de las sustancias pécticas según su naturaleza química (Basanta, 2013).

Tabla 2.8: Clasificación de las sustancias pécticas (Basanta, 2013).

Descripción	Característica
Protopectina	Polímero de ácido galacturónico no metilado, se encuentra en frutas inmaduras.
Ácido péctico	Polímero de ácido galacturónico metilado
Ácido pectínico	Derivado desmetilado del ácido pectínico de cadena corta, se encuentra en frutas muy maduras
Pectato	Sales del ácido péctico.
Pectina	Ácido poligalacturónico parcial o completamente metilesterificado.
Pectinato	Sales del ácido poligalacturónico no completamente metilesterificado.
Sustancias Pécticas	Término colectivo de las sustancias mencionadas arriba.

De acuerdo al grado de esterificación (DE) se distinguen dos tipos, **pectinas de alto metoxilo (HMP** de las siglas en inglés *High Methoxyl Pectin*) y **pectinas de bajo metoxilo (LMP** de las siglas en inglés *Low Methoxyl Pectin*) (**Figura 2.11**).

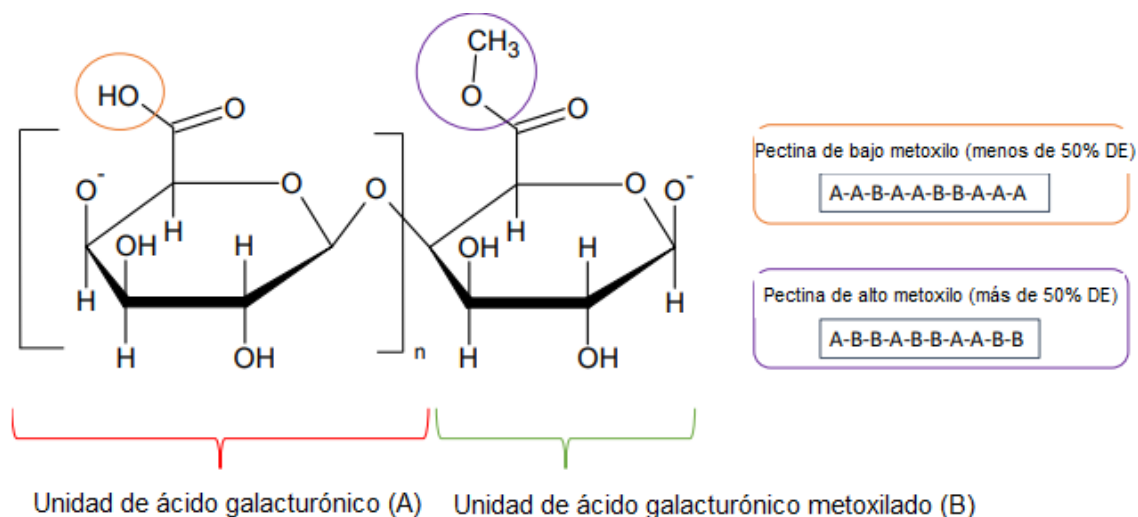


Figura 2.11: Estructuras de pectina de bajo y alto metoxilo (adaptado de Mellinas et al., 2020).

Las pectinas de alto metoxilo son aquellas en las cuales más del 50% de los grupos carboxilos del ácido galacturónico del polímero se encuentra esterificado con metanol. El grado de esterificación de las pectinas HMP influye mucho sobre sus propiedades, en particular, a mayor grado de esterificación, mayor es la temperatura de gelificación (Cabarcas et al., 2012).

Por otro lado, las pectinas de bajo metoxilo son aquellas en las cuales menos del 50% de los grupos hidroxilo están esterificados con metanol. Para la formación del gel requieren la presencia de cationes divalente, generalmente se emplea calcio. Los geles se pueden obtener entre pH 1 a 7 y el contenido de sólidos solubles puede fluctuar entre 0 y 80%, pero la presencia de calcio (40 a 100mg) es el factor predominante en la formación del gel (Cabarcas et al., 2012).

Se han descrito en la literatura varios métodos analíticos para determinar el grado de esterificación de muestras de pectina aisladas de diversos materiales vegetales. La mayoría de los métodos se basan en el uso de hidrólisis alcalina para liberar grupos metoxilo del ácido galacturónico mediante incubación con solución de hidróxido de sodio; el contenido de metanol puede luego ser determinado mediante cromatografía, métodos espectrofotométricos o espectroscopía FT-IR. En comparación con las técnicas espectrofotométricas, la principal ventaja de la cromatografía es que permite la separación de impurezas antes de la cuantificación. Se informó una separación eficiente y una buena reproducibilidad para la cromatografía GC-HS (*head-space gas chromatography*) y la cromatografía de exclusión iónica (Dranca & Oroian, 2018).

- **Solubilidad:** según la solubilidad, existen dos tipos diferentes de pectinas: la pectina libre o soluble en agua y la pectina insoluble en agua (protopectina). La solubilidad en agua está relacionada con su grado de polimerización y el número y distribución de grupos metoxilo. Generalmente, la solubilidad aumenta con la disminución del peso molecular y aumenta con el aumento del DE, aunque el pH de la solución, la temperatura y la naturaleza y concentración del soluto presente tienen un efecto marcado sobre la solubilidad (Thakur et al., 1997).

La solubilidad se puede aumentar evitando la asociación molecular por factores estéricos (presencia de grupo sustituyente) o químicos (carga) (Thakur et al., 1997).

La facilidad de solubilización de la pectina comercial suele ser más importante que la solubilidad absoluta, y esto a su vez está determinado en gran medida por su dispersabilidad. La pectina en polvo seca, cuando se agrega al agua, tiende a hidratarse muy rápidamente, formando grumos. Estos grumos consisten en paquetes semisecos de pectina contenidos en un sobre de recubrimiento exterior altamente hidratado. La solubilización adicional de tales grumos es muy lenta. La formación de grumos se puede prevenir mezclando en seco polvo de pectina con material de soporte soluble en agua o mediante el uso de pectina que tenga una dispersabilidad mejorada mediante un tratamiento especial durante la fabricación. El azúcar en polvo fino o D-glucosa son los agentes dispersantes comunes y se mezclan con pectina en cantidades de cinco a diez partes en peso para aumentar la dispersabilidad de la pectina (Thakur et al., 1997).

El agua es el mejor solvente para la pectina, pero también es soluble en formamida, dimetilformamida y glicerina caliente. La pectina es insoluble en solventes orgánicos y en soluciones de detergentes cuaternarios, polímeros, proteínas y cationes polivalentes; estos agentes se emplean para precipitar la pectina de las soluciones después de un proceso de hidrólisis por tratamiento de la materia prima.

Las pectinas son neutras en su estado natural, en solución tienen carácter ácido el cual depende del medio y del grado de esterificación. El pH de las soluciones de pectina varía entre 2.8 y 3.4 dependiendo del grado de esterificación. La pectina tiene una constante de disociación de 0.1 a 10×10^{-4} a 19 °C (Cabarcas et al., 2012).

- **Peso molecular:** el peso molecular de la pectina, relacionado con la longitud de la cadena, es una característica muy importante de la que dependen la viscosidad de sus disoluciones y su comportamiento en la gelificación. La determinación cuidadosa del peso molecular es difícil, parcialmente debido a la extrema heterogeneidad de las muestras y a la tendencia de las pectinas a agregarse, aún bajo condiciones no favorables a la gelación (Cabarcas et al., 2012).

El peso molecular promedio de pectina puede determinarse, al igual que para el quitosano y alginato, mediante viscosimetría intrínseca utilizando la relación de Mark-Houwink (Schmidt et al., 2015).

La información sobre pesos moleculares publicada en literatura varía significativamente entre 4×10^4 hasta más de 4×10^6 Daltons. Esta variación no sólo es influenciada por el origen botánico, el tipo de tejido vegetal y las condiciones de extracción sino también por el método analítico mismo. Los pesos moleculares promedio son típicamente del orden de $1,4 \times 10^5$ Da (Basanta, 2013).

- **Viscosidad:** las pectinas forman soluciones viscosas en agua, esta propiedad depende del grado de polimerización de la pectina, el pH, la temperatura, la concentración y la presencia de electrolitos. En las pectinas con alto grado de esterificación, la viscosidad aumenta al aumentar el peso molecular, los grupos laterales y la concentración de la pectina en solución. El calcio y otros iones polivalentes aumentan la viscosidad de las soluciones de pectinas y algunas pectinas de bajo metoxilo pueden gelificar si la concentración de calcio supera un cierto límite (Cabarcas et al., 2012).
- **Contenido de azúcares neutros:** en cuanto al efecto de la composición de monosacáridos neutros sobre las aplicaciones tecnológicas de la pectina, la investigación ha mostrado un impacto positivo de este parámetro químico en la formación de geles de pectina. Tras la disminución de la temperatura, la movilidad de la cadena y, por tanto, la velocidad a la que se forman nuevas interacciones hidrófobas en la etapa inicial de gelificación, las cadenas

laterales de los monosacáridos neutros desempeñan un papel clave en el endurecimiento de la red gelificante. Para determinar el contenido de monosacáridos neutros, los polisacáridos deben primero despolimerizarse en sus residuos de azúcares constituyentes (ácido urónico y monosacáridos neutros), lo que comúnmente se realiza mediante hidrólisis química o enzimática. La mayoría de los métodos disponibles para la determinación de monosacáridos neutros implican el uso de técnicas cromatográficas (Dranca & Oroian, 2018).

- **Conformación del enlace glucosídico:** para una caracterización estructural detallada de los polisacáridos de pectina, la investigación de la composición de monosacáridos se puede completar con una determinación de las posiciones de los enlaces glicosídicos mediante los cuales las unidades de monosacáridos están conectadas en polisacáridos. El patrón de distribución de los enlaces glicosídicos en el esqueleto de RG determina las aplicaciones tecnológicas a través de los cambios en las interacciones pectina-agua. Los métodos más comunes para el análisis de enlaces de carbohidratos son la digestión con exoglucosidasa, el análisis de metilación (ambos con técnicas de GC), la espectroscopia de masas y la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN). De estos enfoques analíticos, el análisis de metilación se considera el método individual más importante que cuantifica todos los modos de enlace de los residuos de monosacárido en el polisacárido (Dranca & Oroian, 2018).
- **Grado de cristalinidad:** se puede obtener más información sobre la estructura de la pectina (amorfa o cristalina) mediante análisis de difracción de rayos X (XRD). Al igual que todos los polímeros, la pectina presenta cierto grado de cristalinidad, que se ha definido como la fracción de un polímero que consta de regiones que muestran un orden tridimensional (Dranca & Oroian, 2018).
- **Toxicidad:** al igual que el alginato la pectina no es tóxica. El comité conjunto FAO (*Food and Agriculture Organization*)/OMS sobre aditivos alimentarios recomendó la pectina como un aditivo seguro sin límite en la ingesta diaria aceptable, excepto según lo dicten las buenas prácticas de fabricación (Thakur et al., 1997). El Código Alimentario Argentino (CAA) también lo ha aprobado como aditivo e ingrediente permitido en alimentos.

2.5.1.2 Propiedades prácticas de la pectina

- **Capacidad gelificante:** generalmente se han usado dos modelos diferentes para describir el mecanismo de gelificación de la pectina: el modelo para pectinas LMP (25-50%) y el modelo para pectinas HMP (50-80%), ya que forman geles de dos tipos con intermedios ocasionales. Se denominan geles ácidos para HMP y de calcio para LMP y el mecanismo de formación de gel es diferente en cada uno (Thakur et al., 1997).
A nivel molecular, un gel acuoso consta de tres elementos (Muñoz-Almagro, 2015; Thakur et al., 1997):
 1. Zonas de unión donde las moléculas de polímero están unidas.
 2. Uniones intermoleculares de segmentos de polímeros que presentan una ligera movilidad debido a la combinación de interacciones hidrofílicas e hidrofóbicas.
 3. El agua retenida y atrapada en la red del polímero.

Una zona de unión puede implicar un enlace covalente simple entre dos cadenas o una combinación de enlaces de hidrógeno e interacciones hidrófobas entre dos cadenas de polímero que están una al lado de la otra. Aunque la formación de una unión intermolecular estable es un requisito crítico para la gelificación, también son necesarias algunas limitaciones en la asociación entre cadenas para dar una red hidratada en lugar de un precipitado insoluble. Un polímero que no forma zonas de unión podría simplemente permanecer en solución, y uno que forma zonas de unión a lo largo de su longitud sería insoluble a menos que factores entrópicos mantuvieran las cadenas separadas. Es posible estimar la proporción de la cadena involucrada en las zonas de unión y en las uniones intermoleculares de los segmentos de polímeros mediante espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) H de línea ancha. A nivel molecular, los geles de pectina pueden considerarse homogéneos y una "red de asociación" en contraposición a la naturaleza particulada de muchos geles de proteínas desnaturalizadas (Thakur et al., 1997).

Gelificación de pectinas HMP

Las pectinas HMP forman geles si el pH es inferior a 3,6 y está presente un cosoluto, normalmente sacarosa a una concentración superior al 55% en peso. La reticulación de cadenas poliméricas implica segmentos extensos de dos o más moléculas de pectina para formar zonas de unión. La función del azúcar en la formación de geles de pectinas HMP es estabilizar las zonas de unión al promover interacciones hidrofóbicas entre grupos éster metilo. Los efectos hidrofóbicos surgen de las interacciones desfavorables entre las moléculas de agua y los grupos metoxilo apolares de las moléculas de pectina. Los grupos metoxilo inducen cambios en la estructura del agua, disminuyendo su entropía. Para minimizar este cambio, los grupos metoxilo se ven obligados a juntarse, reduciendo su superficie de contacto con el agua. Esta remoción de los grupos apolares del contacto con el agua hace una contribución importante a la energía libre de estabilización conformacional. La longitud del segmento necesaria para dar suficiente estabilidad a estas zonas de unión aumenta con el aumento del grado de metoxilación (**DM**, del inglés *degree of methoxylation*). A un DM más alto, parece que se requiere casi toda la cadena; en el DM más bajo estudiado (64,9%), el número de unidades monoméricas implicadas fue 34 (17 de cada cadena) (Thakur et al., 1997).

El efecto de los azúcares depende específicamente de la geometría molecular del azúcar y de las interacciones con las moléculas de agua vecinas. Se cree que las fuerzas no covalentes (es decir, enlaces de hidrógeno e interacciones hidrófobas) entre moléculas de pectina son responsables de la formación de gel en las pectinas HMP (Thakur et al., 1997).

A pH alto, los grupos carboxílicos en las cadenas de pectina se disocian y esto conduce a una repulsión electrostática entre las cadenas, lo que es desfavorable para la formación de gel. Inicialmente se sugirió que el cosoluto actúa como un agente puente al formar enlaces de hidrógeno entre dos cadenas de polímero diferentes, pero más tarde se sugirió que el cosoluto crea condiciones de baja actividad de agua que promueven la interacción cadena-cadena de pectina (Siew & Williams, 2008).

El mecanismo de formación de los geles de HMP es complejo y ha sido objeto de muchas investigaciones en las últimas décadas. Se ha propuesto la teoría de la transición vítrea para explicar la formación de geles de HMP. Debido a la alta viscosidad de las moléculas, se produce una detención de la cinética del sistema, dando como resultado la formación del gel debido al aumento de la concentración de co-solutos y la disminución del contenido de agua.

La transición del comportamiento de “sol”²¹ a gel se debe al efecto combinado de HMP y sacarosa a pH 3, y ocurre cuando los efectos de volumen excluidos y las interacciones atractivas son capaces de dar lugar a una red tridimensional incipiente. Además, se ha evaluado el efecto de los cationes monovalentes en diferentes condiciones alcalinas (NaOH y KOH) a diferentes concentraciones de pectina. Se sugirió que el gel de HMP se forma a través de diferentes mecanismos, como la desesterificación, la autoagregación y el entrelazamiento en condiciones alcalinas. Na⁺ o K⁺ se unen a grupos carboxilo disociados en HMP debido a la atracción electrónica y este comportamiento permite que las moléculas de HMP se acerquen entre sí, mejorando así la formación de la red de gel (Mellinas et al., 2020).

Las pectinas HMP pueden subdividirse según el tiempo que tarde el gel en asentarse en: pectinas de gelificación rápida (*rapid-set*, o sea menor a 5 minutos y tiene un grado de esterificación con metanol entre el 68 y el 75%), media (*medium-set*) y lenta (*slow-set*, es decir gelifican después de 5 minutos y tienen entre 60 y 68% de esterificación con metanol) (Cabarcas et al., 2012; Thakur et al., 1997).

Gelificación de pectinas LMP

A diferencia de la pectina HMP, la pectina LMP no necesita un alto contenido de sólidos o un pH bajo para formar geles (Siew & Williams, 2008). La gelificación en las pectinas LMP resulta de enlaces iónicos a través de puentes de calcio entre dos grupos carboxilo pertenecientes a dos cadenas diferentes en estrecho contacto. Las interacciones entre los iones Ca²⁺ y los grupos carboxilo de la pectina se describen mediante el **modelo de “caja de huevos”** que implica un proceso de dos etapas de dimerización inicial y posterior agregación de cajas de huevos preformadas (Figura 2.12).

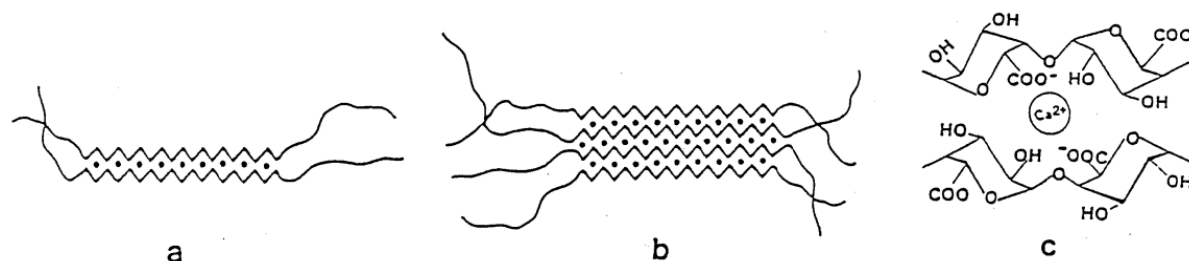


Figura 2.12: Representación esquemática de la unión del calcio a secuencias de poligalacturonato, (a) dímero de "caja de huevos"; (b) agregación de dímeros; (c) una cavidad de "caja de huevos" (Thakur et al., 1997).

El mecanismo implica la formación de zonas de unión entre bloques de galacturonano no ramificados no esterificados unidos entre sí de forma no covalente por iones de calcio coordinados (Siew & Williams, 2008). Estas zonas de unión consisten en dímeros en simetría helicoidal similar al modelo propuesto para los alginatos. El tamaño de las zonas de unión de la caja de huevos está limitado por la presencia de secuencias que contienen residuos de manuronato, que interrumpen los bloques de poligalacturonato (Thakur et al., 1997) (los iones calcio prefieren unirse al poligalacturonano y poligalacturonato y no al polimanuronato debido a diferencias estructurales/conformacionales (Siew & Williams, 2008)). El pH debe ser más alto

²¹ El término “sol” se refiere a una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un **coloide** es una suspensión en la que la fase dispersa es tan pequeña (1-1000 nm) que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones están dominadas por fuerzas de corto alcance, como la atracción de Van der Waals y las cargas superficiales. La inercia de la fase dispersa es lo suficientemente pequeña como para exhibir un movimiento browniano, un *random walk* impulsado por el momentum impartido por las colisiones con moléculas del medio de suspensión (Brinker & Scherer, 2013).

en la gelificación de la pectina LMP porque solo los grupos carboxílicos disociados participan en las reticulaciones (Thakur et al., 1997).

El complejo implica enlaces de coordinación que utilizan los orbitales vacíos del ion calcio. Los átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo, el átomo de oxígeno del anillo y los “átomos de oxígeno puente” de las unidades de azúcar componentes participan en el proceso de enlace a través de sus electrones libres. El calcio es particularmente efectivo para formar complejos con carbohidratos, en gran parte porque el radio iónico, 0.1 nm, es lo suficientemente grande como para coordinarse con los átomos de oxígeno espaciados como están en muchos azúcares y debido a una flexibilidad con respecto a las direcciones de sus enlaces coordinados (Thakur et al., 1997).

Las moléculas con un mayor número de grupos cargados y un menor grado de metoxilación son más “rectas” que las esterificadas y, por tanto, es más probable que formen un puente de Ca^{2+} . El tamaño del agregado que forma la zona de unión depende de la cantidad de calcio disponible. Dependiendo de la concentración de calcio, se ha sugerido que las pectinas forman diferentes tipos de agregados.

Ante niveles bajos de calcio, el poligalacturonato forma unidades primarias de dos cadenas en configuración antiparalela con aproximadamente el 50% de los grupos carboxilo neutralizados con calcio. El efecto combinado del pH y el azúcar promueve la gelificación a un nivel de calcio más bajo a pesar de la disminución del número de secuencias de grupos carboxilo para la unión del calcio. Esto se debe al efecto específico del azúcar sobre la actividad del agua y los efectos hidrofóbicos. Estos efectos son muy complejos y se ha informado una dependencia de la fuerza del gel con el tipo de azúcar.

En presencia de un exceso de calcio, varias unidades primarias forman agregados en forma de láminas, con el exceso de calcio unido débilmente. Se ha sugerido que estos agregados secundarios añaden sólo poca resistencia a los geles de poligalacturonasa. Las concentraciones más altas de Ca^{2+} a un pH de 3 a 5 pueden destruir el gel aumentando la reticulación hasta tal punto que se precipita la pectina. La vida útil de una zona de unión en el gel de pectina LM depende de la fuerza de los enlaces electrostáticos, que a su vez depende de la longitud de los segmentos de pectina ininterrumpidos que pueden interactuar. Los enlaces son estables cuando hay al menos siete grupos carboxilo consecutivos en el interior de cada cadena participante. La fuerza de los geles de calcio depende de (1) el peso molecular, (2) el grado de polimerización y (3) el poder de unión del calcio. La máxima fuerza de unión se alcanza a aproximadamente 14 unidades, aunque si están presentes suficientes iones calcio, se pueden tolerar algunos grupos éster metílico dentro de esta longitud. Los sustituyentes acetilo reducen la fuerza de unión, y la torsión que resulta de la inserción de una unidad de α -L-ramnosa hace terminar un segmento de unión. Un aumento en la fuerza iónica, así como un pH neutro reduce la cantidad de cloruro cálcico requerida para obtener la transición sol-gel (Thakur et al., 1997).

Las pectinas LMP son químicamente más estables a la humedad y al calor que las pectinas HMP debido a la tendencia de estas últimas a desesterificarse en una atmósfera húmeda. Los dos tipos de pectinas son relativamente estables a los bajos niveles de pH existentes en mermeladas y jaleas. La gelificación de las pectinas se ve muy afectada por parámetros intrínsecos y extrínsecos, incluido el grado de metoxilación, la distribución de carga a lo largo del esqueleto, el peso molecular promedio de la muestra, la fuerza iónica, el pH, la temperatura y la presencia de cosoluto (Thakur et al., 1997).

- **Capacidad emulsificante:** las emulsiones se definen como mezclas coloidales que constan de dos líquidos inmiscibles entre sí, donde uno de ellos se encuentra disperso en el otro en forma de gotas muy finas, y este sistema se encuentra estabilizado mediante un agente emulsionante o emulsificante. Sin embargo, las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables; existen mecanismos fisicoquímicos que pueden ser responsables de la ruptura de las emulsiones y alteraciones en las propiedades, que son los llamados **mecanismos de inestabilidad** (Figura 2.13) (Chamorro Domínguez, 2018).

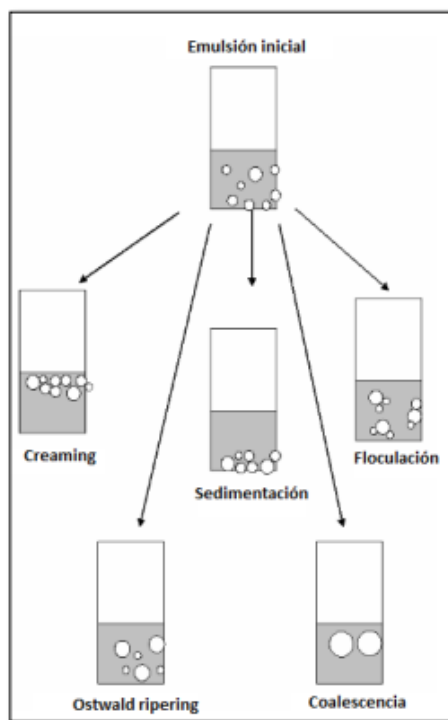


Figura 2.13: Mecanismos que contribuyen a la inestabilidad de las emulsiones (Chamorro Domínguez, 2018).

1. **Creaming/sedimentación:** se trata de un proceso causado por la acción de la gravedad y produce un gradiente vertical de concentración de las gotas sin variar la distribución del tamaño. El *creaming* describe el movimiento hacia arriba de las gotas debido a que tienen una densidad menor que la del líquido circundante, mientras que la sedimentación es el movimiento hacia abajo de las gotas debido a que tienen una densidad mayor que la del líquido circundante.
2. **Floculación:** es la adhesión de las gotas sin fusionarse y una vez más, no existe una variación en la distribución del tamaño de gotas. Este proceso está controlado por un equilibrio global entre las fuerzas de atracción electrostáticas de Van der Waals y repulsiones de tipo estéricas y de hidratación.
3. **Coalescencia:** es la fusión de gotas para crear unas gotas más grandes con la eliminación de parte de la interfase líquido/líquido. Ese cambio irreversible requeriría un aporte extra de energía para restablecer la distribución de tamaño de partícula original.

4. **Maduración de Ostwald:** Se debe al crecimiento de las gotas más grandes a costa de las más pequeñas hasta que éstas últimas prácticamente desaparecen.

En general, el complejo proceso de la inestabilidad de las emulsiones suele ocurrir mediante la combinación de los cuatro posibles procesos que pueden suceder simultáneamente a diferentes velocidades (Chamorro Domínguez, 2018).

Las pectinas son capaces de producir emulsiones estables a baja concentración, en torno a un 1-2% (Chamorro Domínguez, 2018). Se ha demostrado que la pectina exhibe actividad interfacial y estabiliza las emulsiones mediante la formación de bicapas de proteína-polisacárido que exhiben una repulsión estérica efectiva que previene la coalescencia y la maduración de Ostwald (Alba et al., 2016).

- **Capacidad de formar películas:** ambos tipos de pectina (HMP y LMP) pueden formar películas delgadas en condiciones específicas. La pectina ofrece una buena compatibilidad con otros biopolímeros, como proteínas, lípidos, otros polisacáridos naturales o incluso biopolímeros sintéticos. Todas estas combinaciones representan alternativas al considerar la aplicación final de las películas obtenidas. El *casting* es la técnica más utilizada para obtener películas a base de pectina. Las soluciones de pectina (alrededor de 2 a 3% en peso) se mezclan con la cantidad apropiada de plastificante, comúnmente glicerol. Luego, la solución formadora de película se seca bajo condiciones controladas de temperatura y humedad formando una película delgada. La incorporación de agentes activos, como compuestos antimicrobianos y/o antioxidantes, se realiza después de la incorporación del plastificante para obtener una buena compatibilidad entre todos los componentes durante el procesamiento de la película (Mellinas et al., 2020).

2.5.1.3 Obtención de la pectina

Aunque la pectina se encuentra comúnmente en la mayoría de los tejidos vegetales el número de fuentes que pueden usarse para la obtención comercial de pectinas es muy limitado. Debido a que la capacidad de las pectinas para formar gel depende del tamaño molecular y del DM, la pectina de diferentes fuentes no tiene la misma capacidad de gelificación debido a las variaciones en estos parámetros. Por lo tanto, la detección de una gran cantidad de pectina en una fruta por sí sola no es suficiente en sí misma para calificar esa fruta como fuente de pectina comercial. En la actualidad, la pulpa de manzana y las cáscaras de cítricos son las principales fuentes de pectinas comercialmente aceptables. Sin embargo, producen pectinas ligeramente diferentes, lo que hace que una u otra sea más adecuada para aplicaciones específicas. Otras fuentes de pectinas que se han considerado son la remolacha azucarera y los residuos de las cabezas de las semillas de los girasoles (Thakur et al., 1997).

Los **métodos tradicionales** de obtención de pectinas consisten en **extracciones sólido-líquido** y emplean como solventes de extracción ácidos minerales a pH entre 1,5-3; temperaturas elevadas entre 60-100 °C y tiempos que van desde 0,5-7h. El uso de ácidos minerales en la extracción de pectinas supone un coste elevado, por ello, a la larga ha sido sustituido por ácidos orgánicos como el ácido cítrico que se ha visto que proporciona rendimientos similares o incluso superiores (Chamorro Domínguez, 2018).

La extracción sólido-líquido es una de las operaciones unitarias más ampliamente utilizadas en la industria alimentaria. Se trata de un proceso de transferencia de materia mediante el cual el compuesto de interés pasa desde la matriz del sólido hasta el seno de la fase líquida (Chamorro Domínguez, 2018).

Sin embargo, el reciente desarrollo del concepto de “química verde” ha impulsado a la investigación a mejorar los procesos de extracción tradicionales. Técnicas como la **extracción asistida por microondas**, **el uso de campos eléctricos moderados** y **la extracción asistida por ultrasonido** permiten mejorar la eficiencia de la extracción, reduciendo el tiempo y aumentando el rendimiento.

En la extracción por ultrasonidos la agitación es provocada por ondas sonoras que generan ondas de presión cuando se transmiten a través de un disolvente y como resultado se producen burbujas o cavidades en el líquido que explotan (cavitación). Así, se produce por una parte, un incremento local de temperatura que favorece la solubilidad donde se produce la explosión de la burbuja y, por otra, un aumento de presión que provoca una mejor penetración del disolvente al interior del sólido. Se caracteriza por poseer ventajas como altas eficacias, automatización del proceso que supone minimización de manipulación de la muestra y la reducción del consumo de disolventes, tiempo necesario y pérdidas de los analitos más volátiles (Chamorro Domínguez, 2018).

La extracción asistida por microondas consiste en pretratar los residuos vegetales con calentamiento delimitado por microondas. Esto aumenta la temperatura y la presión en el tejido vegetal; mediante un aumento de la presión se logra la desintegración parcial del tejido vegetal y se liberan sustancias intracelulares; además, a través del aumento de temperatura, las enzimas que degradan la pectina se inactivan. Este pretratamiento de microondas aumenta la solubilidad de la pectina y se logra un gel de mayor resistencia. Además, este método reduce el tiempo de extracción, de 15 a 20 min, pero tiene el inconveniente de los altos costos operativos (Martínez Pizarro, 2016).

El método tradicional de obtención de pectina para que pueda ser utilizada y comercializada puede contar con seis etapas (Figura 2.14):

1. **Pre-tratamiento:** consta del secado del material del cual se extraerá la pectina hasta aproximadamente un 10% de humedad, seguido de una trituración (Zegada Franco, 2015).
2. **Extracción:** consiste, básicamente, en la hidrólisis ácida (la etapa más importante) en condiciones específicas de pH, temperatura y tiempo, las cuales son las variables independientes que determinan la calidad del producto y el rendimiento del proceso (Zegada Franco, 2015). La materia prima pretratada es extraída con agua la cual ha sido acidulada con ácido clorhídrico o nítrico. Las condiciones típicas son: el pH 1 a 3, temperatura 50 a 90°C, durante 3 a 12 h. Durante la extracción, una posible despolimerización de la pectina, así como de otros biopolímeros tiene lugar. El pH bajo disocia uniones iónicas que sostienen la pectina en el tejido de la planta. Además, hidroliza enlaces glucosídicos, y enlaces éster. El proceso de extracción causa una reducción en el grado de polimerización, así como en el grado de esterificación del grupo metoxilo y del acetato. El rendimiento de pectina se incrementa con el pH, la temperatura, y el tiempo, pero el producto perderá demasiado en el grado de polimerización si todos estos parámetros están en su máximo. La combinación de pH bajo y temperatura baja favorecen la hidrólisis de uniones éster sobre la hidrólisis de uniones glucosídicos, y se prefiere así para la producción de pectina con un grado relativamente bajo de esterificación (Calabrano et al, 2014).
3. **Clarificación:** en la operación de clarificado se separa la solución de pectina del bagazo (Zegada Franco, 2015).
4. **Precipitación:** se agrega un alcohol apropiado como etanol o 2-propanol a la solución de pectina para precipitarla. Una alternativa a la precipitación del alcohol es la precipitación agregando sales de metales apropiadas al extracto. Por ejemplo, la pectina forma sales insolubles con Cu^{2+} y Al^{3+} . Se prefiere la precipitación con alcoholes porque al usar las

pectinas en la industria de alimentos se evitan residuos, mientras que con las sales es necesario un lavado muy cuidadoso para retirar todo residuo (Calabrano et al., 2014; Cabarcas et al., 2012).

5. **Filtración:** una centrifugación o una filtración en una o más etapas aísla la pectina de dicha solución (Zegada Franco, 2015).
6. **Secado, pulverizado y estandarización:** finalmente, la pectina húmeda se seca con aire caliente hasta una humedad apropiada, para luego lograr la homogeneización del tamaño de partícula del producto mediante el pulverizado (Zegada Franco, 2015). El polvo luego se estandariza, es decir, es mezclado con otros lotes de pectina y/o sacarosa para asegurar la uniformidad. Las características botánicas de la materia prima usadas para la pectina fluctúan debido, por ejemplo, a condiciones del clima o variación de especies. La pectina está influenciada directamente por estas variaciones. Para mantener una calidad constante, el fabricante de pectina puede mezclar lotes diferentes. Además, la pectina prevista para alimentos se mezcla con sacarosa para lograr una calidad uniforme. Debido a la multitud de maneras en que las pectinas pueden variar, no es posible asegurar obtener lotes estándares, con respecto a todas las cualidades posibles a la vez. La pectina normalmente se estandariza con respecto a algunas propiedades las cuales son determinadas por métodos físicos y químicos que simulan las aplicaciones que tenga, por ejemplo, grado de gelificación, temperatura de gelificación, etc. Los fabricantes de pectina han desarrollado un gran número de métodos específicos que les permite tener sus propios criterios de estandarización (métodos de control). De hecho, un tipo de pectina se define por diversos criterios de estandarización. Al usar la pectina, es obviamente importante elegir un tipo que se ha estandarizado de una manera que corresponde razonablemente al uso previsto (Calabrano et al., 2014).

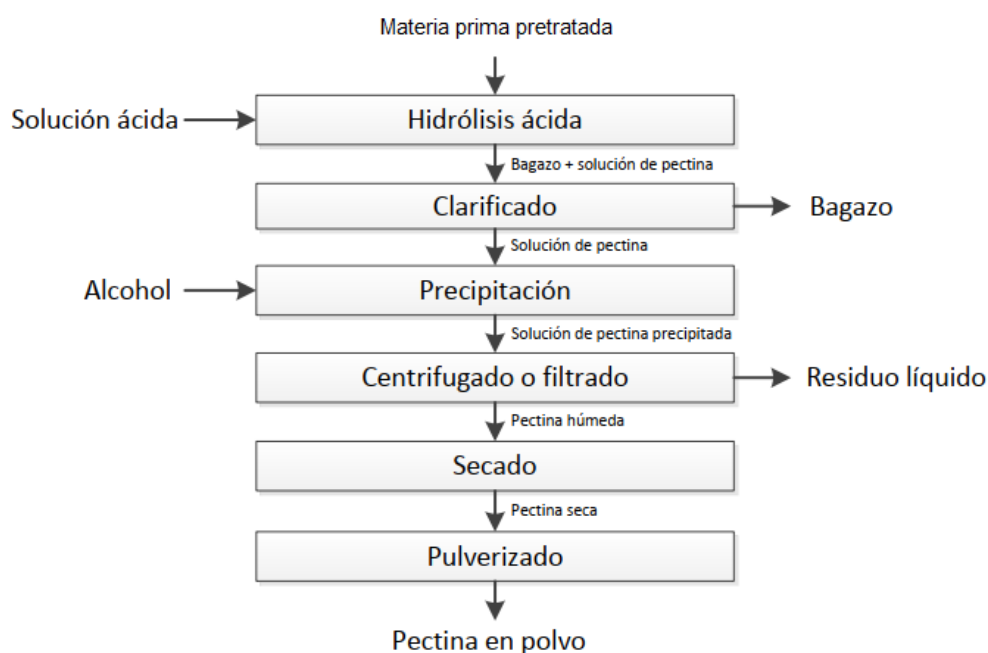


Figura 2.14: Proceso tradicional de obtención de pectina en polvo (adaptado de Zegada Franco, 2015).

2.5.1.4 Usos tradicionales e innovadores

La pectina tiene amplias aplicaciones en diversos campos debido a su uso como agente gelificante, emulsionante o estabilizante, así como a su naturaleza no tóxica, biocompatible y biodegradable. Se utiliza, por ejemplo, en la industria alimentaria y farmacéutica, así como en áreas de la biotecnología. Las propiedades de la pectina se pueden mejorar y modificar formando derivados, mezclas y materiales compuestos (Noreen et al., 2017).

Industria alimentaria

Las pectinas se utilizan ampliamente en la industria alimentaria como agentes emulsionantes y gelificantes. La capacidad de las pectinas para formar geles en condiciones específicas se ha utilizado para obtener aerogeles, hidrogeles u oleogeles. En particular, los hidrogeles son las composiciones de gel más populares utilizadas en el envasado de alimentos, ya que son capaces de absorber grandes cantidades de agua u otros fluidos biológicos dentro de su estructura (Mellinas et al., 2020). Estas redes mantienen su estructura durante el intercambio de agua y proporcionan una liberación controlada a través de los poros en la red del polímero (Torpol et al., 2019). Por ejemplo, Torpol et al. (2019) estudiaron la encapsulación de dos compuestos antimicrobianos diferentes: aceites esenciales de ajo y albahaca en perlas de hidrogel de quitosano-pectina. El atrapamiento de aceites esenciales en la estructura de la matriz fue exitoso y mostró capacidad antimicrobiana frente a *Bacillus cereus*, *Clostridium perfringens*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas fluorescens*, *Listeria monocytogenes* y *Staphylococcus aureus*, pero no frente a *Lactobacillus plantarum* y *Salmonella Typhimurium* (Mellinas et al., 2020).

También se han propuesto recubrimientos de hidrogel para reducir el deterioro de la fruta fresca, carne o pescado, ya que pueden proporcionar una protección semipermeable a los gases y al vapor de agua y algunos otros factores ambientales que podrían dañar los alimentos. Al promover la transpiración de los alimentos, estas películas también ayudan a reducir el pardeamiento enzimático y la pérdida de agua. Además, esta protección también puede mejorarse mediante la adición de otros ingredientes, como minerales, antioxidantes, nutrientes, vitaminas o probióticos (Mellinas et al., 2020).

Por otro lado, cuando se produce la extracción de solventes en su estado supercrítico en hidrogeles o alcogeles, el material resultante se denomina aerogeles. Debido a sus propiedades únicas, como alta porosidad, alta superficie específica, baja densidad relativa y conductividad térmica, estos biopolímeros a base de pectina representan un enfoque innovador como materiales avanzados para el envasado de alimentos, ya que se pueden utilizar como capas internas, captadores de oxígeno o sistemas de administración de fármacos. Recientemente, se han desarrollado aerogeles a base de pectina para el almacenamiento de alimentos sensibles a la temperatura. En este sentido, se incorporaron nanopartículas de TiO₂ a la matriz de pectina para mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y antimicrobianas de la pectina en comparación con las películas de control (Mellinas et al., 2020).

En los últimos años, la pectina se ha utilizado como sustituto de grasas o azúcares en alimentos bajos en calorías. La multifuncionalidad de la pectina se origina en la naturaleza de sus moléculas en las que existen regiones polares y apolares que permiten su incorporación a diferentes sistemas alimentarios. La funcionalidad de la pectina está determinada por varios factores, incluido el grado de metoxilación y el tamaño molecular. Debido a que estos parámetros son demasiado complicados para ser determinados en el uso industrial de pectinas, para uso comercial, la funcionalidad se evalúa mediante **grados de pectina**. Los grados de pectina se basan en la cantidad de partes de azúcar que una parte de pectina requiere para gelificar hasta una firmeza aceptable en condiciones estándar de pH de 3,2 a 3,5, azúcar de 65 a 70% y pectina en los límites de 1,5 a 2,0%. Las pectinas de 100 a 500 grados están disponibles en el mercado (Thakur et al., 1997).

Las mermeladas y jaleas son los principales tipos de alimentos que utilizan grandes cantidades de pectinas. La elaboración de mermeladas consiste en una cocción breve de la fruta para liberar jugo y pectina mediante la conversión de protopectina en pectina soluble. Dependiendo de los requisitos, se pueden agregar pectinas adicionales en cualquier momento durante este proceso. La pectina se puede agregar como un polvo seco mezclado con azúcar como medio dispersante o como una solución (Thakur et al., 1997).

La pectina HMP se utiliza para hacer caramelos aromatizados. La pectina de sabor neutro (sin sabor a fruta) se puede usar para hacer productos de confitería a los que se les puede agregar un sabor de elección. La pectina también se usa para hacer cerezas artificiales, donde el medio completamente sintético permite controlar las condiciones de ajuste. La pectina se usa en recubrimientos comestibles para inhibir la migración de lípidos en productos de confitería (Thakur et al., 1997).

La pectina se usa en alimentos congelados para retardar el crecimiento de cristales, la pérdida de almíbar durante la descongelación y mejorar su forma. El mayor efecto reafirmante en las frutas congeladas y luego descongeladas se debe al Ca^{2+} y las pectinas. Los recubrimientos que contienen pectinas LMP se utilizan para mejorar la textura y la calidad de las frutas para su uso en helados ya que minimiza el crecimiento de los cristales de hielo (Thakur et al., 1997).

La selección de pectina para un alimento en particular depende de muchos factores, incluida la textura requerida, el pH, la temperatura de procesamiento, la presencia de iones, proteínas y la vida útil esperada del producto (Thakur et al., 1997).

Industria farmacéutica

La pectina tiene aplicaciones en la industria farmacéutica. La pectina influye favorablemente en los niveles de colesterol en sangre y también actúa como una sustancia profiláctica natural contra el envenenamiento por cationes tóxicos. Se ha demostrado que es eficaz para eliminar el plomo y el mercurio del tracto gastrointestinal y los órganos respiratorios. Cuando se inyecta por vía intravenosa, la pectina acorta el tiempo de coagulación de la sangre extraída, por lo que es útil para controlar la hemorragia o el sangrado local. El sulfato de pectina, por otro lado, prolonga el tiempo de coagulación y puede usarse en lugar de la heparina, sin embargo, es tóxico y esto limita sus usos a largo plazo y en dosis altas (Thakur et al., 1997).

La pectina reduce la tasa de digestión al inmovilizar los componentes de los alimentos en el intestino. Esto da como resultado una menor absorción de alimentos. El grosor de la capa de pectina influye en la absorción al impedir el contacto entre la enzima intestinal y el alimento, reduciendo así la disponibilidad de este último. Debido a su gran capacidad de retención de agua, la pectina da sensación de saciedad, lo que reduce el consumo de alimentos. Los experimentos mostraron una prolongación del tiempo medio de vaciado gástrico de 23 a 50 min de una comida enriquecida con pectina. Estos atributos de la pectina se utilizan en el tratamiento de trastornos relacionados con comer en exceso (Thakur et al., 1997).

La pectina ha sido ampliamente utilizada como excipiente en la formulación de comprimidos matriciales, geles, cubiertas de formas farmacéuticas, etc. Kubo et al. (2004a, b) han desarrollado formulaciones de pectina, con capacidad de gelificar "in situ", para liberación sostenida de fármacos. Así, se han utilizado diferentes soluciones acuosas diluidas de pectina LM con cationes calcio, para favorecer la complejación, como vehículo para la administración de paracetamol o ambroxol, y se ha comprobado que permanecen en el estómago de rata, mostrando liberación sostenida de ambos fármacos durante periodos de 6 horas. Itoh et al. (2008) estudiaron el posible sinergismo entre pectina y xiloglucano en formulaciones diseñadas para obtener liberación sostenida de paracetamol. Los resultados obtenidos demostraron que la presencia de pectina en la formulación mixta de

pectina-xiloglucano es esencial para conseguir controlar la acción del fármaco debido a la formación del gelificado “*in situ*” (Crispín et al, 2012).

Éstas y otras investigaciones muestran que la combinación de pectina con iones divalentes se puede utilizar para optimizar el control de la liberación de fármacos en sistemas elaborados con pectina, así como para ajustar la velocidad de liberación del principio activo (Crispín et al, 2012).

Otros usos

- Funciona como estabilizador de emulsiones para emulsiones de agua y aceite. Las propiedades emulsionantes de HMP han sido investigadas por Jiang et al. (2020) en sistemas binarios de agua-etanol. Sugirieron que el etanol reduce la repulsión electrostática y promueve la agregación de pectina. Cuando mezclaron HMP con las mezclas de agua y etanol, observaron que la estructura helicoidal se rompió y la repulsión electrostática disminuyó. Concluyeron que la conformación compacta e hidrófoba permite que la pectina se adsorba mejor en la interfaz aceite-agua y lograron obtener una emulsión con buena estabilidad usando un 21% de etanol en la mezcla (Mellinas et al., 2020).
- Debido a sus propiedades de formación de película, la pectina es útil como agente de encolado para papel y textiles, además las películas fabricadas con productos naturales son de interés creciente porque son biodegradables y potencialmente reciclables e incluso pueden usarse en algunas aplicaciones farmacéuticas *in vivo* (Thakur et al., 1997).
- Es útil para la preparación de membranas para ultracentrifugación y electrodiálisis (Thakur et al., 1997).
- Aplicaciones en el tratamiento de efluentes como bioadsorbente de colorantes. Este uso se discutirá con mayor detalle en la sección 3.3.

3. Tratamiento de efluentes coloreados

3.1 Clasificación. Tipos de procesos. Caracterización e implementación

Al analizar el comportamiento de las sustancias que producen la coloración de las aguas residuales, se pueden definir cinco tipos de tecnologías para el tratamiento de los efluentes contaminados, las cuales se agrupan dentro de las categorías (Barrios-Ziolo et al., 2015):

- Tratamientos físicos.
- Tratamientos químicos.
- Tratamientos físicoquímicos.
- Tratamientos biológicos.
- Tratamientos combinados.

Se conocen varios factores que determinan la aplicación de estas técnicas. Entre estos, los más importantes son:

- El tipo de colorante.
- La composición del efluente.
- La concentración y el costo de los reactivos químicos utilizados.
- Los costos operativos (de energía y material).
- La disposición final de los desechos generados.

Cada técnica tiene sus limitaciones y por lo general, suele ser necesaria la implementación de más de una para la decoloración completa de un efluente debido a la complejidad y a la naturaleza variable de los efluentes textiles reales (Bulacio Gil, 2018).

Es importante aclarar la distinción entre decoloración, degradación y mineralización (Carbono orgánico a CO₂) de los tintes. La decoloración es simplemente la desaparición del color sin necesariamente una ruptura de las complejas moléculas de tinte. La adición de una solución de lavandina, por ejemplo, podría decolorar las aguas residuales, pero los desechos incoloros aún pueden contener compuestos orgánicos e incluso subproductos más tóxicos que los desechos coloreados originales. Una simple reducción (biológica, química o fotoquímica) de un compuesto colorante puede producir un compuesto incoloro (**Figura 3.1a**). Algunos compuestos experimentan cambios de color e incluso se vuelven incoloros en ciertos rangos de pH (**Figura 3.1b**). Es decir, la desaparición del color en las aguas residuales no significa la degradación de las moléculas de colorante orgánico. La mayoría de las veces, la decoloración ocurre cuando el enlace del cromóforo se rompe, pero los fragmentos principales de la molécula original permanecen intactos. Por lo tanto, la reducción de TOC (del inglés *Total Organic Carbon* o carbono orgánico total) y DQO (Demanda química de oxígeno) puede ser insignificante incluso para una decoloración completa de las aguas residuales. Estos intermedios en términos de cargas orgánicas y toxicidad pueden presentar problemas importantes para los procesos de tratamiento aguas abajo y los cuerpos de agua receptores (Hao et al., 2000). Además, como ya se mencionó en la sección 1.2, las aminas orgánicas producidas en condiciones reductoras (química o biológicamente) a partir de la degradación de ciertos colorantes pueden exhibir efectos más tóxicos que el colorante original e incluso ser cancerígenas. Por lo tanto, teniendo en cuenta esto, debe aspirarse no solo a decolorar el efluente sino también a degradar la estructura química de los colorantes orgánicos con precaución a los subproductos tóxicos y seguir tratando el efluente hasta que no presente riesgo para el cuerpo receptor.

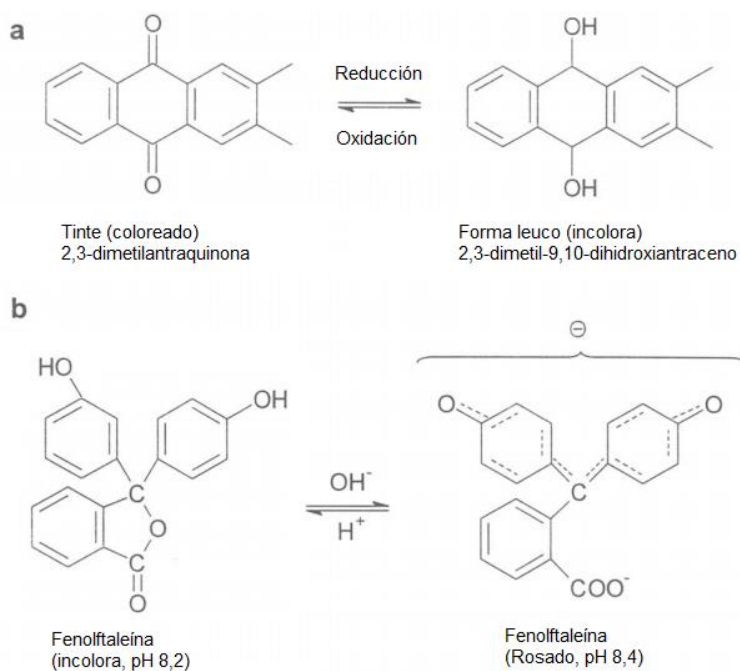


Figura 3.1: Ejemplos de cambio de color en colorantes debido (a) reducción (b) pH (modificado de Hao et al., 2000).

3.1.1 Tratamientos físicos

Son pocos los tratamientos que pueden considerarse puramente físicos. Probablemente los más importantes son los sistemas de filtración, basados en una separación física por una membrana selectiva con cierto tamaño de poro que permite el paso del solvente, pero no de partículas que superen el tamaño del poro. Los solutos retenidos en la membrana crean lo que se conoce como una capa de “torta de filtración” (Samsami et al.,2020). Otros tratamientos que utilizan fenómenos físicos, como por ejemplo el uso de ondas (ya sea mecánicas como ultrasonido o electromagnéticas como radiación ultravioleta) desencadenan reacciones químicas y serán agrupados por lo tanto en tratamientos fisicoquímicos.

3.1.1.1 Los sistemas de filtración

Uno de los métodos más conocidos es la tecnología de filtración. Se han utilizado métodos de filtración como la microfiltración, la ultrafiltración, la nanofiltración y la ósmosis inversa para la reutilización del agua y la recuperación química. Una breve descripción de cada uno de estos sistemas de filtración clasificados según su tamaño de poro puede encontrarse en el trabajo de Samsami et al.,2020. En la industria textil, estos métodos de filtración se pueden utilizar tanto para filtrar como para reciclar aguas residuales ricas en pigmentos. La temperatura específica y la composición química de las aguas residuales determina el tipo y la porosidad del filtro a aplicar. Además, la utilización de la tecnología de membranas para remover tintes de las aguas residuales textiles es muy eficaz, ya que pueden llegar a eficiencias de decoloración cercanas al 100% (Samsami et al.,2020). Sin embargo, los principales inconvenientes de la tecnología de membranas son el alto costo, el ensuciamiento frecuente de las membranas y el requisito de diferentes tratamientos previos según el tipo de aguas residuales afluentes.

Al ser una separación física, los sistemas de filtración remueven a los colorantes sin descomponerlos y dejan un filtrado de tintes concentrados, que si bien necesitan un tratamiento posterior adecuado antes de poder ser dispuestos de forma segura también dejan la posibilidad al potencial reciclaje de los mismos. Por otro lado, unidades de pretratamiento adecuadas para remover sólidos suspendidos de las aguas residuales son necesarias para aumentar la vida útil de las membranas. Esto encarece el proceso y, por lo tanto, limita la aplicación de esta tecnología para el tratamiento de aguas residuales (Verma et al., 2012).

El método de filtración es adecuado para el reciclaje de agua dentro de una planta de tintes textiles si el efluente contiene una baja concentración de tintes, pero no puede reducir el contenido de sólidos disueltos, lo que hace que la reutilización del agua sea una tarea difícil (Robinson et al., 2001).

3.1.2 Tratamientos químicos

Los métodos químicos implican principalmente procesos de oxidación mediante el uso de agentes oxidantes, ya sea convencionales como peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y permanganato (MnO_4^-) o procesos de oxidación avanzados (**AOP**, del inglés *Advanced Oxidation Processes*) para cambiar la estructura química del compuesto o grupo de compuestos, por ejemplo, tintes (Verma et al., 2012).

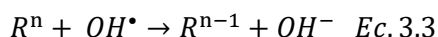
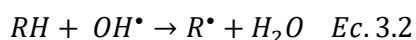
Procesos de oxidación avanzados (AOP)

Los procesos de oxidación avanzados (**AOP**) se pueden definir como aquellos que, a temperatura y presión ambiental, generan radicales²² hidroxilos (OH^\bullet) en cantidades suficientes para producir la purificación del agua (González-Labrada et al., 2010).

Los radicales hidroxilo (OH^\bullet) son eficaces en la destrucción de sustancias químicas orgánicas porque son electrófilos reactivos (sustancias con afinidad por los electrones) que reaccionan rápida y no selectivamente con casi todos los compuestos orgánicos ricos en electrones. Tienen un potencial de oxidación de 2,33 V y exhiben velocidades de reacción de oxidación mayores en comparación con oxidantes convencionales como H_2O_2 o $KMnO_4$ (Stasinakis, 2008).

Las vías típicas para producir radicales hidroxilo en el tratamiento de residuos son: una combinación de agentes oxidantes (como H_2O_2 y O_3); irradiación con ondas (como luz ultravioleta o ultrasonido); y catalizadores (como Fe^{2+}) (Deng, 2009).

Una vez generados, los radicales hidroxilo pueden atacar a los productos químicos orgánicos mediante la adición de radicales (Ec. 3.1), la abstracción de hidrógeno (Ec. 3.2) y la transferencia de electrones (Ec. 3.3). En las siguientes reacciones, R se usa para describir el compuesto orgánico que reacciona (Stasinakis, 2008).



La reacción de OH^\bullet y compuestos orgánicos produce radicales centrados en carbono (R^\bullet o $R^\bullet-OH$). En presencia de O_2 , estos radicales centrados en carbono pueden transformarse en radicales peroxilo orgánicos (ROO^\bullet). Todos los radicales pueden seguir reaccionando, acompañados de la

²² Un **radical**, también llamado radical libre, es una especie química neutra que contiene un número impar de electrones y, por lo tanto, tiene sólo un electrón sin aparear en uno de sus orbitales. Es altamente reactivo debido a que contiene un átomo con un número impar de electrones (por lo regular siete) en su capa de valencia, en lugar de un octeto estable (se simbolizan con un punto) (McMurray, 2008).

formación de especies reactivas como H_2O_2 y superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), lo que finalmente conduce a la descomposición y mineralización de estos compuestos orgánicos (Deng, 2009).

Sin embargo, cabe señalar que los mecanismos de eliminación de compuestos orgánicos durante los AOP pueden ser múltiples, por ejemplo, además de la oxidación del OH^\bullet , la oxidación del O_3 durante la ozonización, la coagulación causada por el lodo férrico en la reacción de Fenton y la fotólisis durante la irradiación ultravioleta (UV) contribuyen a la descomposición o remoción de los contaminantes orgánicos (Deng, 2009).

El uso de los AOP es particularmente importante en la oxidación de contaminantes orgánicos persistentes que no pueden tratarse por métodos biológicos convencionales ya que resisten a la acción de los microorganismos (Goncharuk et al., 2008). De esta manera los AOP se pueden usar para (Deng, 2009):

- Aumentar la biodegradabilidad de los contaminantes orgánicos para el tratamiento biológico posterior.
- Eliminar directamente los componentes orgánicos.
- Degradar aún más los compuestos orgánicos como una unidad de postratamiento para otras tecnologías.

La mayoría de los AOP para aguas residuales textiles son muy costosos y su eficacia varía ampliamente según el tipo de constituyentes presentes en las aguas residuales textiles. Asimismo, de los diversos informes se observa que, en algunos casos, en determinadas condiciones, estas tecnologías dan resultados muy atractivos, sin embargo, en algunos otros casos, el costo y la complejidad de estas tecnologías limitan su aplicación (Verma et al., 2012).

Entre los diferentes AOP disponibles que producen radicales hidroxilo se encuentran:

1. Ozonización (O_3)
2. Oxidación $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
3. Oxidación O_3/UV
4. Oxidación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
5. Oxidación Fenton
6. Oxidación Fenton/UV
7. Ultrasonido

De estos, los primeros dos y la oxidación Fenton podrían considerarse tratamientos puramente químicos. El resto de los AOP que involucra irradiación con ultrasonido o con luz ultravioleta entran en la categoría de tratamientos fisicoquímicos.

Existen otros AOP, como los de fotocatalisis con TiO_2 y otras combinaciones triples como $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{US}$ que le suma el efecto del ultrasonido al proceso de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, o $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ que suma el efecto del ozono, pero debido a la extensión no serán discutidos.

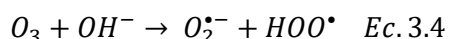
3.1.2.1 Ozonización

Básicamente, el ozono (O_3) descompone los compuestos orgánicos a través de dos vías:

- Reacción directa por O_3 (los mecanismos de reacción directa en medio acuoso: reacciones de oxidación-reducción; reacciones de cicloadición dipolar y reacciones de sustitución electrofílica se describen en la bibliografía de Beltran, 2003).

- Reacción indirecta por radicales hidroxilo formados por la descomposición del ozono o por otras reacciones directas del ozono, con compuestos presentes en el agua. Por lo tanto, las reacciones de ozono directas son el paso de inicio que conducen a las reacciones indirectas.

El ozono es un oxidante fuerte con un potencial de oxidación de 2,07 V frente al electrodo estándar de calomel (SCE por sus siglas en inglés *saturated calomel electrode*). Generalmente, el O₃ reacciona preferentemente con la forma ionizada y disociada de los compuestos orgánicos, en lugar de la forma neutra. Por el contrario, la oxidación indirecta por OH[•] es indiscriminada. El complejo procedimiento de generación de OH[•] durante la ozonización se ha explicado a través de dos mecanismos, el mecanismo de *Hoigne, Staehelin y Bader*, y el mecanismo de *Gordon, Tomiyasu y Fukutomi* (ambos se describen detalladamente en la bibliografía de [Beltran, 2003](#)). Cualquiera de los mecanismos comienza con la reacción de O₃ y OH⁻, como se muestra en la Ec. 3.4:



Donde O₂^{•-} es un radical aniónico, es decir, una especie cargada y con un electrón desapareado.

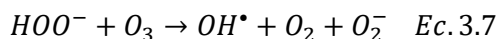
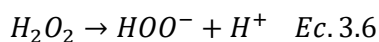
Aquí, el ion hidróxido (OH⁻) se convierte en el iniciador de OH[•]. Por lo tanto, el pH juega un papel importante en la determinación de si predomina la reacción directa o indirecta durante la ozonización. Normalmente, la vía directa domina en condiciones ácidas (pH <4.0), mientras que la indirecta prevalece a pH > 10.0. Ambas oxidaciones pueden ser importantes a un pH entre 4 y 10. Brevemente, la reacción general que involucra la generación de OH[•] durante la ozonización puede expresarse como ([Deng, 2009](#)):



El ozono se usa ampliamente debido a su alta reactividad con tintes y buenas eficiencias de remoción. Sin embargo, también se ha informado de que el ozono no es eficaz para decolorar los tintes dispersos y de tina no solubles que reaccionan lentamente y requieren un tiempo de reacción más largo. La eficacia de la decoloración también depende del pH ([Verma et al., 2012](#)).

3.1.2.2 Oxidación O₃/H₂O₂

En presencia de H₂O₂, la descomposición de O₃ se ve reforzada por el hidropéroxido (HO₂⁻) de la descomposición del H₂O₂ a través de las reacciones 3.6 y 3.7. La tasa de descomposición de O₃ por H₂O₂ aumenta al aumentar el pH.



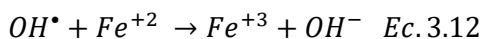
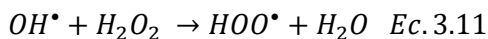
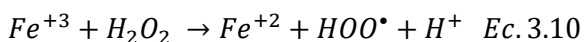
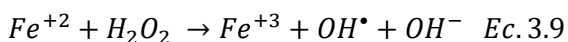
La reacción general de la generación de OH[•] en el sistema llamado peroxona (O₃/H₂O₂) se puede expresar como ([Deng, 2009](#)):



3.1.2.3 Oxidación Fenton

La reacción de Fenton es un AOP que consiste en la generación de radicales hidroxilo (OH[•]) al agregar peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en una solución ácida (pH 2-3) que contiene iones ferrosos (Fe²⁺) ([Verma et al., 2012](#)).

Según el mecanismo de radicales de Fenton clásico, se producen una serie de reacciones en el agua. Las principales reacciones son:



La Ec. 3.9 muestra la generación de OH^{\bullet} mediante transferencia de electrones por oxidación del Fe^{+2} , la Ec. 3.10 muestra la recuperación del Fe^{+2} (que es mucho más lenta) y, las Ec. 3.11 y 3.12 indican que el OH^{\bullet} es eliminado por cualquiera de los reactivos de Fenton, lo que implica que se requiere una proporción molar adecuada de Fe^{+2} a H_2O_2 para minimizar la eliminación por los reactivos de Fenton (Deng, 2009).

En comparación con la ozonización, este método es relativamente económico y también presenta una alta reducción en la DQO y eficiencia en la decoloración. El principal inconveniente es la alta generación de lodos debido a la floculación de reactivos y moléculas de colorante (Verma et al., 2012).

Generalmente, la oxidación Fenton es eficaz en la decoloración de tintes solubles (tintes ácidos, reactivos, directos, complejos metálicos) y también para algunos insolubles, aunque se encontró que algunos tintes de tina y dispersos son resistentes al mismo (por ejemplo, el tinte disperso azul palanil 3RT) (Gupta & Suhas, 2009).

Kim et al. (2004) compararon la eficiencia de remoción de colorantes reactivos y dispersos por coagulación química con Fe^{+3} y oxidación Fenton y concluyeron que los tintes dispersos se remueven más fácilmente por coagulación química (los mecanismos de coagulación-floculación se discuten en detalle en la sección 3.3) que los tintes reactivos debido, no solo a su baja solubilidad, sino también a las características de las estructuras químicas. Contrariamente, encontraron que la decoloración por oxidación Fenton es más efectiva en las soluciones de tinte reactivo, debido a su mayor solubilidad y menor concentración de sólidos suspendidos en comparación con las soluciones de tinte disperso. En conclusión, la probabilidad de una coagulación química exitosa de las soluciones de colorantes dispersos es mayor que la de las soluciones de colorantes reactivos, mientras que la probabilidad de una oxidación Fenton exitosa de las soluciones de colorantes reactivos es mayor que la de las soluciones de colorantes dispersos.

3.1.3 Tratamientos fisicoquímicos

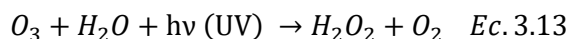
Como tratamientos fisicoquímicos de especial interés en este trabajo se tiene el proceso de **adsorción** el cual se discutirá en detalle en la sección 3.2 y la **coagulación-floculación (por polielectrolitos)** la cual se detallará en la sección 3.3.

Al igual que con la filtración por membranas, la principal ventaja de la coagulación-floculación y también de la adsorción es la decoloración del efluente debido a la remoción de las moléculas de colorante, y no debido a una eliminación por descomposición parcial de las mismas, que puede conducir a subproductos aromáticos aún más tóxicos. Esto también permitiría una potencial recuperación de los colorantes. La principal desventaja de los procesos de coagulación-floculación es la producción de lodos. Sin embargo, la cantidad de lodo podría minimizarse si solo un pequeño volumen del baño de teñido pudiera eliminarse mediante un tratamiento químico directamente después del proceso de teñido (Verma et al., 2012).

Otros tratamientos fisicoquímicos son los ya mencionados AOP, electrocoagulación e intercambio iónico.

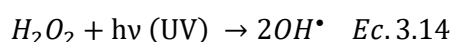
3.1.3.1 Oxidación O₃/UV

En la irradiación de O₃/UV, las vías de oxidación son complejas, porque el H₂O₂, un oxidante adicional, se genera principalmente a través de la fotólisis de O₃, como se muestra en reacción 3.13:



A partir de entonces, el OH[•] se puede generar, al menos, a través de tres vías:

- Ozonización (Ec. 3.5)
- O₃/H₂O₂ (Ec. 3.8)
- fotólisis de H₂O₂, como se muestra en reacción 3.14:

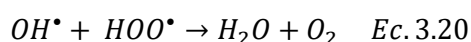
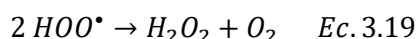
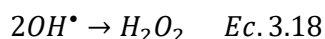
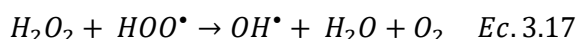
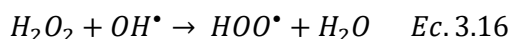
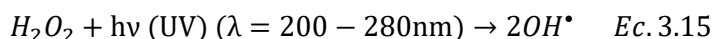


Por lo tanto, los mecanismos que involucran la descomposición de compuestos orgánicos durante O₃/UV incluyen fotólisis directa, oxidación por O₃, oxidación por OH[•] y oxidación por H₂O₂. Generalmente, la contribución de la oxidación directa por H₂O₂ es insignificante durante la degradación de los orgánicos recalcitrantes (Deng, 2009).

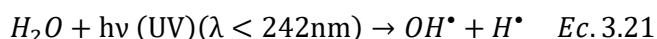
También se ha informado que el O₃/UV es el método más eficaz para decolorar los tintes en comparación con la oxidación por UV u ozonización sola. Esto puede justificarse por la mayor cantidad de mecanismos que participan en la degradación y en la producción de radicales hidroxilo (OH[•]). Sin embargo, Perkowski & Kos (2003) no han informado diferencias significativas entre la ozonización y O₃/UV en términos de eliminación de color. Una explicación posible puede ser que la mayor parte de la luz UV es simplemente absorbida por los tintes sin contribuir a una producción extra de radicales libres de hidroxilo para descomponer los tintes. Esto dependerá en cada caso de la composición química del efluente textil (Verma et al., 2012).

3.1.3.2 Oxidación H₂O₂/UV

En el proceso H₂O₂/UV, los radicales OH[•] se forman cuando el agua que contiene H₂O₂ se expone a la luz ultravioleta, normalmente en el rango de 200-280 nm (Verma et al., 2012). La radiación ultravioleta rompe el enlace O-O en el peróxido de hidrógeno y genera radicales hidroxilo. La fotólisis del H₂O₂ y las reacciones que describen el proceso H₂O₂/UV son (Stasinakis, 2008):



Además, a una longitud de onda inferior a 242 nm, el OH[•] se genera posiblemente a través de la fotólisis de H₂O (Deng, 2009):



En las ecuaciones antes mencionadas, la Ec. 3.15 es la reacción que limita la velocidad porque las velocidades de las otras reacciones son mucho más altas que las de la Ec. 3.15. En teoría, en el proceso H_2O_2/UV , la concentración inicial más alta de peróxido de hidrógeno produce una concentración de radicales hidroxilo más alta (Ec. 3.15), que descompone más compuesto objetivo. Sin embargo, existe una concentración óptima de H_2O_2 porque la sobredosis de H_2O_2 conduciría a una reacción que consume al radical hidroxilo con la formación de $HOO\cdot$ (Ec. 3.16) (Stasinakis, 2008).

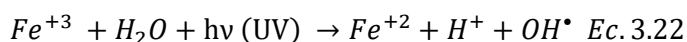
El proceso H_2O_2/UV es eficiente para mineralizar contaminantes orgánicos. Una desventaja de este proceso es que no puede utilizar la luz solar como fuente de luz ultravioleta debido al hecho de que la energía ultravioleta necesaria para la fotólisis del oxidante no está disponible en el espectro solar. Además, el H_2O_2 tiene malas características de absorción de UV y si la matriz de agua absorbe mucha energía de luz UV, la mayor parte de la entrada de luz al reactor se desperdiciará. Finalmente, se requieren reactores especiales diseñados para iluminación ultravioleta, mientras que se debe eliminar el H_2O_2 residual.

Los principales factores que afectan este proceso son la concentración inicial del compuesto objetivo, la cantidad de H_2O_2 utilizada, el pH de las aguas residuales, la presencia de bicarbonato y el tiempo de reacción. Específicamente, la constante de velocidad cinética para el proceso de degradación es inversamente proporcional a la concentración inicial del contaminante. Como resultado, la dilución de las aguas residuales debe realizarse a un nivel óptimo. Normalmente se prefieren valores de pH más bajos (2,5-3,5), sin embargo, los valores de pH dependen del pKa de los compuestos objetivo.

El proceso H_2O_2/UV se ha utilizado ampliamente para la eliminación de tintes. En el trabajo de Daneshvar et al. (2008) investigaron la eliminación del Naranja Ácido 7 (un tinte que se detecta comúnmente en las aguas residuales textiles). Las conclusiones que obtuvieron fueron que la ausencia ya sea de radiación ultravioleta o H_2O_2 redujo la eficiencia de eliminación del tinte a casi cero. El aumento de la concentración de H_2O_2 aumentó la eliminación del tinte hasta cierto punto, pero a concentraciones más altas de H_2O_2 , la eficiencia de eliminación del tinte se mantuvo. El aumento del pH a valores básicos mejoró la eficiencia de eliminación del tinte, mientras que el aumento de la concentración del anión bicarbonato afectó negativamente su eliminación (ya que reacciona consumiendo los radicales hidroxilo) (Stasinakis, 2008).

3.1.3.3 Oxidación Fenton/UV

El proceso de foto Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$) implica la formación de $OH\cdot$ a través de la fotólisis del peróxido de hidrógeno (H_2O_2/UV) y la reacción de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}). En presencia de irradiación UV, los iones férricos (Fe^{3+}) producidos en la (Ec. 3.9) se convierten fotocatalíticamente en iones ferrosos (Fe^{2+}), con formación de un equivalente adicional de radical hidroxilo (Ec. 3.22) (Stasinakis, 2008).



Los radicales hidroxilo formados reaccionan con especies orgánicas, promoviendo su oxidación. Basado en el hecho de que la reacción de Fenton es acelerada por la luz, la reacción de foto Fenton proporciona velocidades más rápidas y grados más altos de mineralización en comparación con el proceso de Fenton convencional. Debido al hecho de que esta reacción puede ser impulsada por fotones de baja energía, también se puede lograr mediante radiación solar. Este hecho puede reducir significativamente el costo operativo del tratamiento.

Los principales parámetros que afectan el proceso de Fenton son el pH de la solución, la cantidad de iones ferrosos, la concentración de H_2O_2 , la concentración inicial del contaminante y la presencia de otros iones. El pH óptimo para los procesos de reactivos de Fenton varía de 2 a 4. A un pH superior

a 4, los iones Fe^{2+} son inestables y se transforman fácilmente en iones Fe^{3+} , formando complejos con el hidroxilo. Además, en condiciones alcalinas, el H_2O_2 pierde su poder oxidativo debido a su descomposición en oxígeno y agua. Debido a lo anterior, generalmente es necesario ajustar el pH de las aguas residuales antes del tratamiento con los procesos Fenton. El aumento de la concentración de iones ferrosos y H_2O_2 da como resultado un aumento en la tasa de degradación. Sin embargo, teniendo en cuenta la toxicidad del H_2O_2 para varios microorganismos, el uso de cantidades excesivas de H_2O_2 podría posiblemente deteriorar la eficiencia de degradación general en los casos en que el proceso de Fenton antecede una posterior oxidación biológica. La oxidación de Fenton de compuestos orgánicos es inhibida por fosfato, sulfato, fluoruro, iones bromuro y cloruro. La inhibición por estas especies puede deberse a la precipitación del hierro, la eliminación de OH^\bullet o la coordinación con el Fe (III) disuelto para formar un complejo menos reactivo.

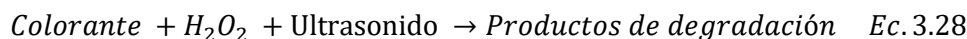
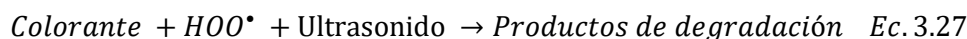
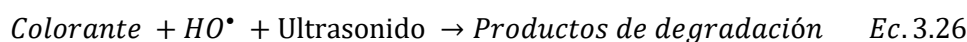
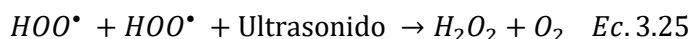
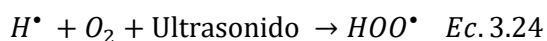
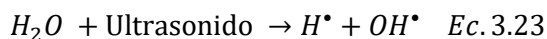
A pesar de los inconvenientes que presentan los procesos Fenton (por ejemplo, necesidad de condiciones ácidas, interferencia de sustancias que complejan iones de hierro, producción de lodo de óxido de hierro), hasta ahora, los procesos Fenton y foto Fenton se han utilizado para el tratamiento de varios tipos de aguas residuales, incluyendo los producidos en la fabricación de tintes, blanqueo de pulpa, procesamiento agrícola y fabricación de productos químicos. Además, el tratamiento biológico de aguas residuales puede mejorarse con la adición de un paso de pretratamiento Fenton (Stasinakis, 2008).

3.1.3.4 Ultrasonido

El ultrasonido es un AOP que se encuentra en desarrollo y en el cual el mecanismo responsable de la degradación de los contaminantes es la cavitación acústica (González-Labrada et al., 2010).

Este fenómeno implica la creación, el crecimiento y el colapso de burbujas o vacíos en el líquido bajo el impacto de las fluctuaciones de presión debido al ultrasonido. El resultado más importante de la cavitación es la inicialización de reacciones de radicales libres, principalmente debido a la formación de un radical hidroxilo, que es el oxidante más fuerte entre todos los conocidos (Goncharuk et al., 2008).

El mecanismo químico del tratamiento por ultrasonido se puede describir de la siguiente manera: las moléculas gaseosas de agua atrapadas en las microburbujas en crecimiento se desintegran, como en el caso de la pirólisis (debido a las altísimas temperaturas que se alcanzan durante la cavitación), creando radicales altamente activos, incluidos los radicales hidroxilo. Las reacciones radicalarias en presencia del ultrasonido llevan a la formación de peróxido de hidrógeno y éste junto con los radicales participa en la oxidación subsecuente de las moléculas orgánicas, como puede ser el caso de los tintes. Las reacciones que participan son (Goncharuk et al., 2008; Mahamuni & Adewuyi, 2010):



Los contaminantes orgánicos pueden desintegrarse en la propia burbuja o en la interfase gas-líquido bajo el impacto de la desintegración pirolítica (por las temperaturas alcanzadas) o bien en el volumen de solución bajo el impacto de la degradación con radicales OH^\bullet , OOH^\bullet y peróxido de hidrógeno. El

grado de oxidación en el volumen de solución está limitado por los radicales hidroxilo que no han logrado recombinarse. Esto último depende de las características del proceso de cavitación y del diseño del reactor (Goncharuk et al., 2008).

La principal ventaja de este método de tratamiento es el uso de temperaturas y presiones ambientales, sin la adición de agentes químicos oxidantes al medio. Por otro lado, su principal desventaja es la ineficiencia energética de la cavitación que necesita de grandes cantidades de energía a la entrada del sistema (González-Labrada et al., 2010).

Los tratamientos con ultrasonido han sido aplicados para la remoción de fármacos, pesticidas y herbicidas, colorantes y otros compuestos persistentes como surfactantes, hidrocarburos aromáticos y clorados. La eficiencia de degradación de los contaminantes depende, en gran medida, del tipo de reactor, de la geometría del sistema, de los parámetros de operación como la frecuencia, potencia, temperatura y presión y de las propiedades fisicoquímicas del sistema. La aplicación del ultrasonido en la degradación de contaminantes orgánicos a escala industrial se ha visto limitada debido a la necesidad de encontrar materiales adecuados para la construcción de transductores que trabajen a altas frecuencias y potencias y, por otro lado, debido a los altos costos para producir la energía acústica. Para resolver estos problemas se estudia el uso combinado del ultrasonido con otros AOP, con el fin de disminuir los tiempos de reacción y aumentar la eficiencia de tratamiento, para tratar de llegar a la mineralización total de los contaminantes (González-Labrada et al., 2010).

3.1.3.5 Electrocoagulación

Recientemente, se están desarrollando una serie de técnicas muy prometedoras basadas en tecnología electroquímica y se están mejorando las existentes que no requieren adiciones químicas. Entre estas la electrocoagulación (Mollah et al., 2001).

La coagulación es un fenómeno en el que las partículas cargadas en suspensión coloidal se neutralizan por colisión mutua con contraiones y se aglomeran, seguido por una sedimentación. Generalmente se acepta que la coagulación se produce principalmente por la reducción de la carga superficial neta hasta un punto en el que las partículas coloidales, previamente estabilizadas por repulsión electrostática, pueden acercarse lo suficiente para que las fuerzas de Van der Waals las mantengan juntas y permitan la agregación. La reducción de la carga superficial es consecuencia de la disminución del potencial repulsivo de la doble capa eléctrica por la presencia de un electrolito con carga opuesta (el fenómeno de coagulación-floculación se volverá a abordar con más detalle en la sección 3.2).

En el proceso de electrocoagulación (EC), el coagulante se genera *in situ* por oxidación electrolítica de un ánodo apropiado. En este proceso, las especies iónicas cargadas, metales o de otro tipo, se remueven de las aguas residuales al permitirles reaccionar (i) con un ión que tiene carga opuesta, o (ii) con flóculos de hidróxidos metálicos generados dentro del efluente. La tecnología EC ofrece una alternativa al uso de sales metálicas, polímeros y la adición de polielectrolitos para romper suspensiones estables (Mollah et al., 2001).

Descripción del reactor de EC

En su forma más simple, un reactor de electrocoagulación puede estar compuesto por una celda electrolítica con un ánodo y un cátodo. Cuando se conecta a una fuente de alimentación externa, el material del ánodo se corroe electroquímicamente debido a la oxidación, mientras que el cátodo se somete a pasivación. Pero esta disposición no es adecuada para el tratamiento de aguas residuales,

porque para una velocidad viable de disolución del metal, se requiere el uso de electrodos con una gran área superficial. Esto se ha logrado mediante el uso de celdas con electrodos monopolares en conexiones en paralelo o en serie.

En la **Figura 3.2** se muestra una disposición de una celda EC con electrodos monopolares en serie. Como puede verse en la **Figura 3.2**, cada par de "electrodos de sacrificio" está conectado internamente entre sí y no tiene interconexiones con los electrodos externos. Esta disposición de electrodos monopolares con celdas en serie es eléctricamente similar a una sola celda con muchos electrodos e interconexiones.

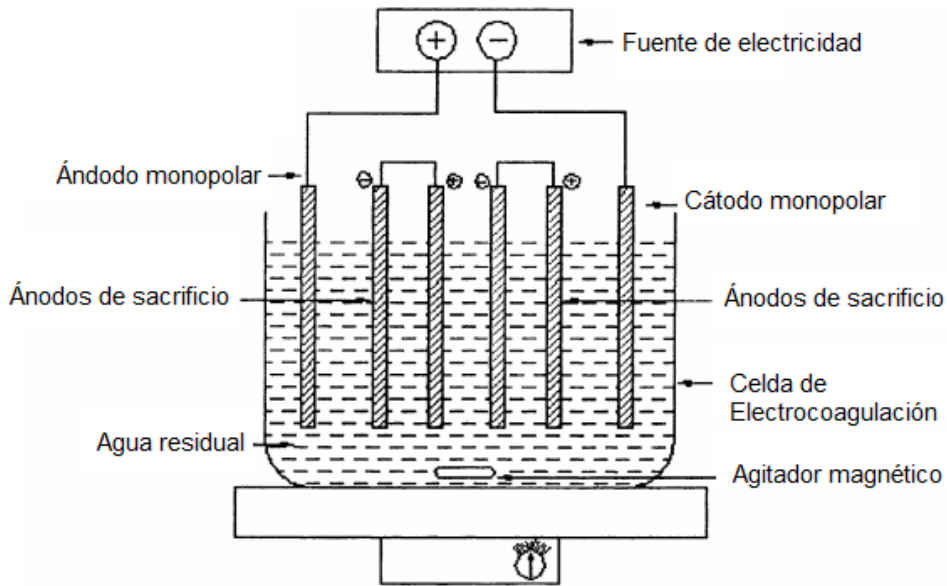


Figura 3.2: Reactor EC de escala laboratorio con electrodos monopolares en conexión en serie (adaptado de Mollah et al., 2001).

En la disposición de celdas en serie, se requiere una mayor diferencia de potencial para que fluya una corriente dada porque las celdas conectadas en serie tienen una mayor resistencia. Sin embargo, la misma corriente fluiría a través de todos los electrodos. Por otro lado, en disposición en paralelo, la corriente eléctrica se divide entre todos los electrodos en relación con la resistencia de las celdas individuales. Ambas disposiciones son usadas. Mollah et al. (2001) también explica la diferencia entre el uso de la tecnología de electrocoagulación de corriente continua (DCE) y la tecnología de electrocoagulación de corriente alterna (ACE).

Durante la electrólisis, el lado positivo sufre reacciones anódicas, mientras que, en el lado negativo, ocurre una reacción catódica. Las placas de metal consumibles, como el hierro o el aluminio, se utilizan generalmente como electrodos de sacrificio para producir iones de forma continua en el sistema. Los iones liberados neutralizan las cargas de las partículas y de ese modo inician la coagulación. Los iones liberados pueden eliminar los contaminantes indeseables ya sea por reacción química y precipitación, o haciendo que los materiales coloidales se agreguen y luego se remuevan por flotación electrolítica. Además, a medida que las partículas coloidales, aceites u otros contaminantes, presentes en el agua, se mueven a través del campo eléctrico aplicado, puede haber ionización, electrólisis, hidrólisis y formación de radicales libres que pueden alterar las propiedades físicas y químicas del agua y los contaminantes.

Para optimizar las eficiencias de eliminación, las características del agua como el pH, el potencial de oxidación-reducción y la conductividad se pueden ajustar para contaminantes específicos.

Etapas del proceso EC

En general, se acepta que el proceso de EC implica tres etapas sucesivas: (a) formación de coagulantes por oxidación electrolytica del "electrodo de sacrificio"; (b) desestabilización de los contaminantes, suspensión de partículas y rotura de emulsiones; (c) agregación de las fases desestabilizadas para formar flóculos. El mecanismo de desestabilización de los contaminantes, suspensión de partículas y rotura de emulsiones se puede resumir de la siguiente manera:

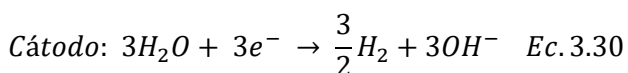
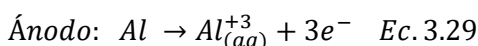
1. Compresión de la doble capa difusa alrededor de la especie cargada, que se logra mediante las interacciones de iones generados por la disolución del electrodo de sacrificio, debido al paso de la corriente a través de la solución.
2. Neutralización de la carga de las especies iónicas presentes en las aguas residuales, que es provocada por los contraiones, producidos por la disolución electroquímica del electrodo de sacrificio. Estos contraiones reducen la repulsión entre partículas electrostáticas lo suficiente como para que predomine la atracción de van der Waals, provocando así la coagulación. Una carga neta cero resulta del proceso.
3. La formación de flóculos y el flóculo formado como resultado de la coagulación crea una capa de lodo que atrapa y une las partículas coloidales que no se han complejoado.

A esto también se le podría sumar la adsorción de contaminantes solubles o coloidales sobre los flóculos formados.

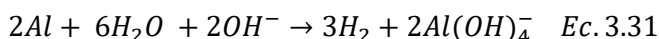
Reacciones involucradas en el proceso de EC

El mecanismo de EC depende en gran medida de la química del medio acuoso, especialmente de la conductividad. Además, otras características como el pH, el tamaño de las partículas y las concentraciones de componentes químicos también influirán en el proceso de EC. Los materiales de electrodo más utilizados en el proceso de EC son el aluminio y el hierro, como ya se mencionó.

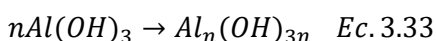
En el caso del aluminio las reacciones involucradas son (Bayramoglu et al., 2004; Mollah et al., 2001):



Por otro lado, a valores de pH altos, tanto el cátodo como el ánodo pueden ser atacados químicamente por iones OH^{-} :



Los iones Al^{3+} y OH^{-} generados por las reacciones de los electrodos (Ec. 3.29 y Ec. 3.30) reaccionan para formar varias especies monoméricas como $Al(OH)^{+2}$, $Al(OH)_2^{+}$, $Al_2(OH)_2^{+4}$ que a valores de pH apropiados se transforman inicialmente en $Al(OH)_3$ y finalmente se polimerizan en $Al_n(OH)_{3n}$



En condiciones apropiadas, se pueden formar varias formas de especies de hidroxilo Al^{3+} multiméricas cargadas. Por ejemplo, las estructuras de los complejos de hidroxilo Al^{3+} diméricos y poliméricos se muestran a continuación (**Figura 3.3**):

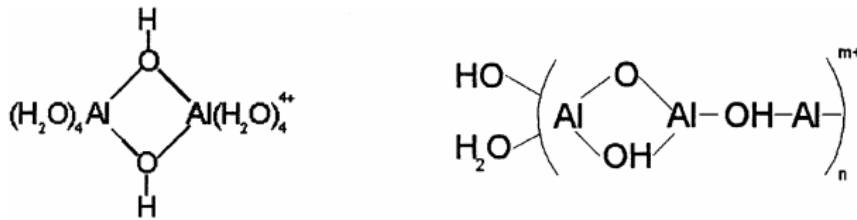


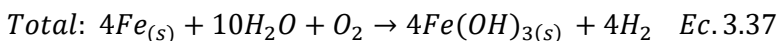
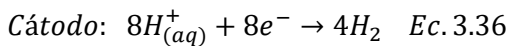
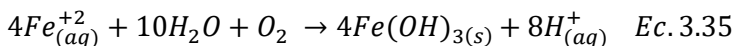
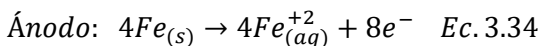
Figura 3.3: Estructuras de los complejos de hidroxilo Al^{3+} diméricos y poliméricos (Mollah et al., 2001).

Estos complejos hidroxilo catiónicos cargados gelatinosos pueden remover eficazmente los contaminantes por adsorción electroestática generando un “entramado” que luego precipita (Mollah et al., 2001).

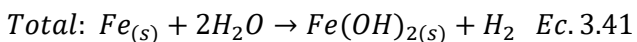
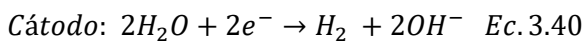
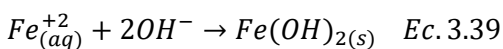
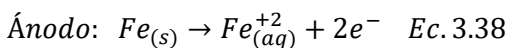
Para el caso del hierro:

El hierro al oxidarse en estos sistemas electrolíticos produce hidróxido de hierro, $Fe(OH)_n$, donde $n = 2$ o 3 . Se han propuesto dos mecanismos para la producción de $Fe(OH)_n$:

Mecanismo 1:



Mecanismo 2:



El $Fe(OH)_n$ formado permanece en la corriente acuosa como una suspensión gelatinosa, que puede remover los contaminantes de las aguas residuales por complejación o atracción electrostática, seguida de coagulación (Mollah et al., 2001).

Ventajas y Desventajas del proceso de EC

La **Tabla 3.1** muestra las ventajas y desventajas de la electrocoagulación.

Tabla 3.1: Ventajas y desventajas del proceso de EC (Mollah et al., 2001; Mejía et al., 2006)

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> • El proceso EC evita el uso de productos químicos adicionales, por lo que no hay que neutralizar el exceso de productos químicos y no hay posibilidad de contaminación secundaria causada por sustancias químicas agregadas en alta concentración como cuando se usa la coagulación química de aguas residuales. • Produce efluentes con menos contenido total de sólidos disueltos (TDS) en comparación con los tratamientos químicos. Si este agua se reutiliza, el bajo nivel de TDS contribuye a un menor costo de recuperación de agua. • Los flóculos formados por EC tienden a ser más grandes, contienen menos agua ligada, son resistentes a los ácidos y son más estables que los flóculos formados por métodos químicos convencionales y, por lo tanto, pueden separarse más rápidamente mediante filtración. • Las burbujas de gas producidas durante la electrólisis pueden llevar el contaminante a la parte superior de la solución, donde se puede concentrar, recolectar y eliminar más fácilmente. • Genera lodos más compactos y en menor cantidad, lo que resulta en una menor problemática de disposición de estos lodos. • Alta efectividad en la remoción de un amplio rango de contaminantes, pudiendo lograr una decoloración efectiva. • El proceso de EC tiene la ventaja de eliminar las partículas coloidales más pequeñas, porque el campo eléctrico aplicado las pone en movimiento más rápido, facilitando así la coagulación. 	<ul style="list-style-type: none"> • Los "electrodos de sacrificio" se disuelven en el agua residual como resultado de la oxidación y deben reemplazarse periódicamente. • Los lodos contienen altas concentraciones de hierro y aluminio, dependiendo del material del electrodo de sacrificio utilizado. • Con el paso del tiempo se puede formar una película de óxido impermeable en el cátodo que conduce a la pérdida de eficiencia del proceso. • El elevado uso de electricidad puede ser costoso.

El trabajo de Dalvand et al. (2011) es un ejemplo, a escala laboratorio, de la eficiencia que se puede lograr en la decoloración mediante la electrocoagulación. Los autores realizaron una electrocoagulación utilizando electrodos de aluminio para tratar aguas residuales sintéticas que contienen el colorante **Rojo Reactivo 198** (RR198). Los resultados que obtuvieron fue una remoción del 98% en 30 minutos para una concentración de 50mg/L. Concluyeron que el tratamiento de aguas residuales coloreadas con electrodos de aluminio se ve afectado por el voltaje, el tiempo de reacción, la distancia entre electrodos, el modo de conexión de los electrodos, la concentración de electrolito inicial (NaCl) y la concentración de tinte.

3.1.3.6 Intercambio iónico

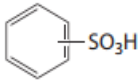
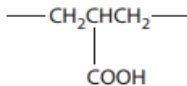
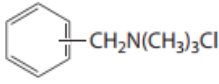
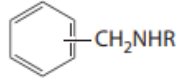
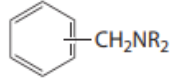
Los procesos de intercambio iónico se basan en los equilibrios de intercambio entre los iones de una solución y los iones del mismo signo que están en la superficie de un sólido de elevada masa molecular y esencialmente insoluble. Durante varias décadas se han utilizado intercambiadores iónicos naturales como las arcillas y las zeolitas. A mediados de los años treinta se fabricaron por primera vez resinas de intercambio iónico sintéticas (Skoog et al., 2008).

Las resinas de intercambio iónico sintéticas generalmente consisten en pequeñas esferas porosas constituidas por una red de radicales hidrocarbonados a los que se unen grupos funcionales iónicos solubles. La red de hidrocarburos está formada generalmente a partir de la copolimerización de estireno y divinilbenceno (DVB). Las moléculas de estireno proporcionan la matriz básica de la resina y la presencia de DVB origina un entrelazamiento o polimerización entrecruzada que confiere estabilidad mecánica y una insolubilidad general a las esferas. El grado de reticulación o entrecruzamiento en la matriz tridimensional de la resina es importante porque determina la estructura interna de los poros (a mayor entrecruzamiento menor capacidad de hinchamiento), que a su vez afecta el movimiento interno de intercambio de iones. Debido a que los iones deben tener libertad para entrar y salir de la resina para que se produzca el intercambio, el grado de reticulación no debe ser tan grande como para restringir este libre movimiento de iones, aunque en algunos casos la reticulación puede excluir iones más grandes que un tamaño dado de los poros de la resina (Wachinski, 2016; Skoog et al., 2008).

Con el objetivo de activar el polímero frente a los iones, a la estructura se le unen químicamente grupos funcionales ácidos o básicos, lo cual da lugar a resinas de intercambio catiónico o aniónico respectivamente (Skoog et al., 2008).

La **Tabla 3.2** muestra la clasificación de las resinas de intercambio iónico de acuerdo al grupo funcional.

Tabla 3.2: Clasificación de las resinas de intercambio catiónico y aniónico de acuerdo al grupo funcional (adaptado de Wachinski, 2016).

Tipo	Grupo Activo	Configuración
Resinas de intercambio catiónico		
Ácido Fuerte	Ácido sulfónico	
Ácido Débil	Ácido carboxílico	
Resinas de intercambio aniónico		
Base Fuerte	Amonio cuaternario	
Base Débil	Amina secundaria	
Base Débil	Amina terciaria (matriz aromática)	

La **Figura 3.4** muestra la estructura de una resina catiónica del tipo ácido fuerte.

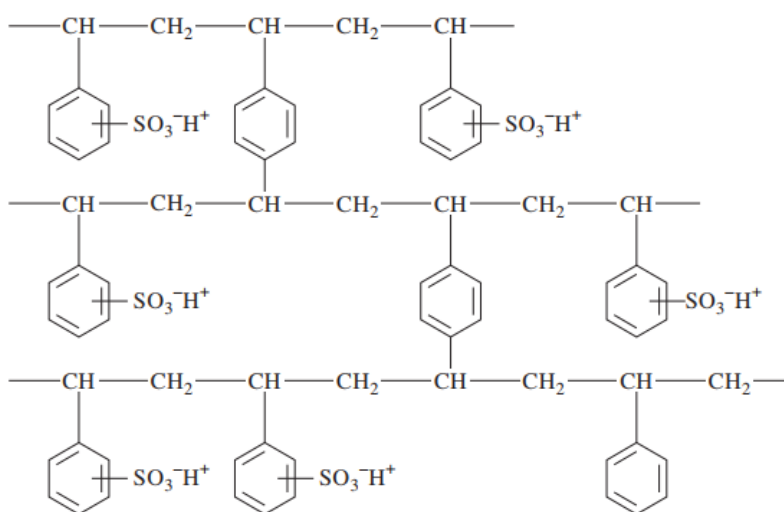
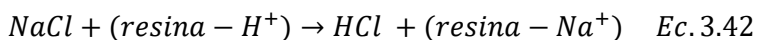


Figura 3.4: Estructura de una resina de poliestireno de intercambio iónico con entrelazamiento. Se utilizan resinas de estructura similar en las que los grupos $-\text{SO}_3\text{H}^+$ se sustituyen por los demás posibles grupos funcionales (Skoog et al., 2008).

SARs (del inglés *strong acid resins*) vs WARs (del inglés *weak acid resins*)

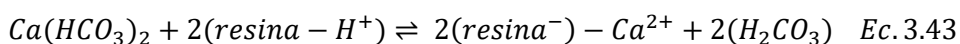
Las SAR se denominan así porque su comportamiento químico se asemeja al de un ácido fuerte. Una resina catiónica de ácido fuerte puede convertir una sal neutra en su ácido correspondiente si se opera en forma ácida. Esta capacidad se conoce como *salt-splitting* y distingue a las SAR de las WAR, que no pueden “dividir la sal”. La ecuación para el *salt-splitting* es:



Los intercambiadores de ácidos fuertes pueden funcionar en cualquier forma, pero normalmente funcionan en el ciclo del hidrógeno, donde la resina se regenera con un ácido fuerte como HCl o H₂SO₄. El modo en que funciona la regeneración, para liberar al ión por el cual la resina es más afín, se basa en desplazar por efecto de masas (por concentración). De esta manera se fuerza a desplazar al equilibrio por el principio de *Le Châtelier* (Curso Química Analítica Instrumental, 2017).

En general, los intercambiadores de cationes de ácidos fuertes sustituyen un ión por otro dependiendo de la selectividad de la resina y, como tales, funcionan a todos los valores de pH. Sin embargo, su capacidad es menos que estequiométrica y deben regenerarse con más frecuencia que las WAR, que exhiben capacidades mucho más altas y se regeneran casi estequiométricamente. Las WAR, en contraste con las SAR, funcionan solo en un rango de pH limitado.

Los intercambiadores WAR se diferencian de las SAR en que las WAR requieren la presencia de algunas especies alcalinas para reaccionar con los iones de hidrógeno de la resina, por ejemplo:

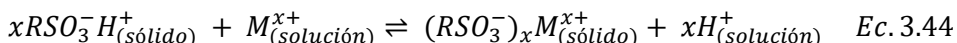


Los WAR dividen las sales alcalinas, pero no las sales no alcalinas (por ejemplo, NaHCO₃, pero no NaCl o Na₂SO₄) (Wachinski, 2016).

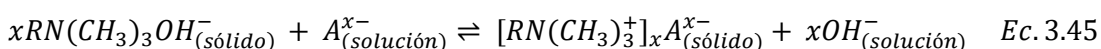
De manera análoga es la distinción para los intercambiadores aniónicos de base fuerte (**SBRs** del inglés *strong base resins*) y de base débil (**WBRs** del inglés *weak base resins*).

Equilibrios de intercambio iónico

Cuando un intercambiador catiónico de ácido sulfónico se pone en contacto con un solvente acuoso que contiene un catión M^{x+} , se establece un equilibrio de intercambio que puede expresarse mediante:



donde $RSO_3^-H^+$ representa uno de los muchos grupos de ácido sulfónico unidos a la red polimérica. De forma semejante, un intercambiador aniónico de base fuerte interacciona con el anión A^{x-} de acuerdo con la siguiente reacción:



La constante de equilibrio de la reacción 3.44 y 3.45 se denomina **coeficiente de selectividad (E)** y representa la afinidad de la resina por los cationes y aniones respectivamente en relación con otro ion (en el ejemplo de intercambiador catiónico, con H^+ , y en el ejemplo de intercambiador aniónico, con OH^-). Por ejemplo, para el caso del intercambiador de cationes, cuando E tiene un valor alto, la fase sólida tiene una gran tendencia a retener los iones M^{x+} y cuando E es pequeña sucede lo contrario. Al seleccionar un ion de referencia común como el H^+ , se pueden comparar de manera experimental los coeficientes de selectividad de distintos iones para una resina. Estos experimentos ponen de manifiesto que los iones polivalentes están retenidos con mucha más fuerza que las especies con una sola carga (tanto para cationes como aniones). Sin embargo, dentro de un grupo con la misma carga, aparecen diferencias relacionadas con el tamaño del ion hidratado (a mayor radio de ión hidratado menor selectividad, por esto el protón es menos retenido que el catión sodio, por ejemplo) y con otras propiedades (Skoog et al., 2008).

El intercambio iónico no se ha utilizado ampliamente para el tratamiento de efluentes que contienen colorantes, principalmente debido a que se considera que los intercambiadores de iones no pueden adaptarse a una amplia gama de colorantes. Las aguas residuales pasan sobre la resina de intercambio iónico hasta que se saturan los sitios de intercambio disponibles. Tanto los colorantes catiónicos como aniónicos pueden eliminarse del efluente que los contiene de esta manera. Las ventajas de este método incluyen la no pérdida de adsorbente en la regeneración, recuperación de disolvente después de su uso y eliminación de colorantes solubles. Una gran desventaja es el costo. Además, el método de intercambio iónico no es muy eficaz para los tintes dispersos (Robinson et al., 2001).

3.1.4 Tratamientos biológicos

La biodecoloración de efluentes (que también podría llamarse biorremediación) puede llevarse a cabo de dos maneras diferentes; adsorción del colorante a la biomasa microbiana, o bien **biodegradación** (aerobia o anaerobia) de los colorantes por las células (Bulacio Gil, 2018).

A diferencia de lo que ocurre en la **bioadsorción**, que como ya se mencionó en la sección 2.2, puede ocurrir en células microbianas vivas o muertas, en la biodegradación, la estructura original del colorante se destruye. El compuesto se divide en fragmentos por acción directa o indirecta de las

células microbianas. Esto conduce en algunos casos a una completa mineralización del colorante, es decir, la conversión del compuesto xenobiótico en CO₂, biomasa y compuestos inorgánicos (Bulacio Gil, 2018).

Es decir, para las células vivas, el mecanismo principal es la biodegradación, y en menor medida una bioadsorción. Para las células muertas, el mecanismo es la bioadsorción principalmente por intercambio iónico (pero la adsorción física y química también puede contribuir) (Srinivasan & Viraraghavan, 2010).

Los microorganismos vivos pueden llevar a cabo una degradación enzimática o no enzimática de los colorantes. En el primer caso, las enzimas actúan directamente o indirectamente a través de mediadores redox sobre las moléculas de colorantes mediante reacciones oxidativas o reductivas. En el segundo caso radicales hidroxilos, generados por una reacción puramente química, atacan las moléculas de colorantes. Las enzimas producidas por los microorganismos aportan los sustratos necesarios para el desarrollo de estas reacciones químicas de tipo Fenton, productoras de radicales (Bulacio Gil, 2018).

Aunque en ambos procesos intervienen enzimas microbianas, la utilización de microorganismos completos presenta ciertas ventajas frente al uso de enzimas purificadas. Entre estas ventajas se encuentran la disminución de costos (al no tener que purificar las enzimas), la mayor estabilidad de las enzimas involucradas y la posibilidad de emplear vías enzimáticas de difícil reconstrucción con enzimas purificadas (Bulacio Gil, 2018).

Los procesos biológicos aplicados en el tratamiento de colorantes y pigmentos se subdividen teniendo en cuenta el tipo de aceptor final de electrones, de esta manera se presentan **procesos biológicos aerobios y anaerobios**, cuyas desventajas se asocian a los grandes tiempos de operación requeridos para alcanzar tasas óptimas de remoción de color (Barrios-Ziolo et al., 2015).

La actividad metabólica de los microorganismos puede ser optimizada con la adición de co-sustratos o fuentes de carbono y energía secundarias, las cuales pueden acelerar la asimilación del colorante (fuente de energía objetivo). Los procesos biológicos implementados, evalúan la influencia de factores como el modo de operación del reactor (*batch*, *feedbatch* o continuo), de variables como la temperatura del medio, el pH, la concentración inicial de colorante y la concentración de microorganismos, además de la presencia de oxígeno en el sistema. Los tratamientos biológicos permiten obtener porcentajes de remoción de color y TOC (carbono orgánico total) significativos, sin embargo, se realizan a bajas velocidades lo que incrementa sustancialmente los tiempos de tratamiento. En condiciones adecuadas, los organismos pueden reducir una diversidad de sustancias químicas recalcitrantes. La diversidad biológica hace posible encontrar enzimas y microorganismos especializados en la degradación de colorantes específicos (Barrios-Ziolo et al., 2015).

Entre los procesos aplicados para el tratamiento biológico de efluentes con presencia de colorantes y pigmentos, los tratamientos anaerobios producen una remoción de color y DQO entre el 80 y 100% en períodos que oscilan entre los 2 y 58 días. Los tratamientos aerobios de mayor importancia reportados en la literatura, tienen como base los sistemas de lodos activados y el uso de hongos como *Phanerochaete chrysosporium* y *Pleurotus sajorcaju*, entre otros (Barrios-Ziolo et al., 2015).

Los sinergismos resultantes de las interacciones microbianas (tratamientos de colorantes con la aplicación de consorcios²³ microbianos), favorecen las cinéticas de degradación del color, respecto al uso de especies individuales (Barrios-Ziolo et al., 2015).

²³ Un **Consortio Microbiano** es una asociación natural de dos o más poblaciones microbianas, de diferentes especies, que actúan conjuntamente como una comunidad en un sistema complejo, donde todos se benefician de las actividades de los demás (Carreño & Restrepo, 2010).

Entre los principales organismos vivos empleados para la decoloración de efluentes se tienen hongos, bacterias y algas.

Hongos

Los microorganismos más ampliamente estudiados en biodecoloración enzimática de colorantes son los hongos de pudrición blanca (*White Rot Fungi*) como *Phanerochaete chrysosporium*, que se caracterizan por su capacidad para degradar la lignina. Además de su sustrato natural, los hongos de la pudrición blanca mineralizan una amplia gama de contaminantes orgánicos persistentes, como los colorantes azoicos. Esto se debe a la naturaleza relativamente inespecífica de sus enzimas ligninolíticas: lignina peroxidasa (LiP), manganeso peroxidasa (MnP), peroxidasa versátil (VP) y lacasa. Las enzimas ligninolíticas degradan colorantes azoicos directa o indirectamente a través de ciertos mediadores redox. Se demostró que la acción de estas enzimas sobre los colorantes azoicos cataliza la ruptura oxidativa de los enlaces azoicos y la apertura del anillo aromático (Bulacio Gil, 2018). La LiP cataliza la oxidación de compuestos aromáticos no fenólicos, mientras que MnP y lacasa catalizan la oxidación de compuestos fenólicos. De esta manera, se evita la formación de aminas aromáticas (Rosales Soro, 2018).

Aparte de los hongos de la pudrición blanca, hay otros hongos distintos (filamentosos) como *Aspergillus niger*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus oryzae* que también pueden decolorar y/o bioadsorber diversos tintes (Srinivasan & Viraraghavan, 2010).

La degradación de compuestos aromáticos con hongos filamentosos comienza cuando alguno de los nutrientes (principalmente C y N) se tornan limitantes (metabolismo secundario). Esto plantea un problema, ya que por un lado las enzimas se expresan en condiciones de limitación de nutrientes y por otro, estos nutrientes son necesarios para el crecimiento del hongo. Además, el envejecimiento del micelio y el riesgo de contaminación por bacterias en condiciones no estériles dificulta la utilización de los hongos en el tratamiento de aguas residuales coloreadas (Rosales Soro, 2018).

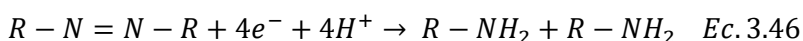
Por otro lado, **las levaduras** poseen ciertas ventajas en comparación con los hongos filamentosos ya que tienen un crecimiento unicelular más rápido, pueden ser cultivadas fácilmente en medios económicos y soportan condiciones ambientales más estrictas, como pH's ácidos y altas concentraciones de sales. Sin embargo, la decoloración y degradación de los tintes con levaduras no se ha estudiado extensamente. Bulacio Gil (2018) estudió, en su tesis doctoral, mecanismos involucrados en la biodecoloración de efluentes con levaduras del género *Trichosporon*.

Información sobre el uso de hongos vivos y muertos y levaduras para decolorar diversos tintes junto al porcentaje de remoción, tiempo de contacto, mecanismo y condiciones experimentales puede consultarse en el *review* de Srinivasan & Viraraghavan (2010) y la bibliografía que cita.

Bacterias

En comparación con la decoloración por hongos filamentosos (mayormente aerobios estrictos), la biodecoloración por bacterias es más rápida y puede llevarse a cabo tanto por bacterias anaeróbicas, como por anaeróbicas facultativas o aeróbicas. El mecanismo de degradación bacteriana de colorantes azoicos es generalmente reductivo e implica la reducción del enlace -N=N- por enzimas del tipo azo-reductasas o reductasas inespecíficas como NADH-DCIP reductasas, en condiciones anaeróbicas. Esta reducción da como resultado la formación de soluciones incoloras que contienen aminas aromáticas potencialmente peligrosas pero que pueden ser degradadas aeróbicamente en procesos posteriores (Bulacio Gil, 2018; Rosales Soro, 2018).

La reducción del enlace -N=N- con la consiguiente formación de aminas aromáticas se representa en la siguiente ecuación:



En algunos casos la reducción del enlace azoico en condiciones anaeróbicas no es específica, ya que se observa la decoloración de un amplio espectro de colorantes con diversas estructuras. Sin embargo, la velocidad de decoloración depende tanto de la fuente de carbono y energía como de la estructura del colorante (Rosales Soro, 2018).

La digestión anaeróbica con bacterias presenta ciertas ventajas, tales como la generación de grandes cantidades de biogás, con formación de pocos lodos, un menor requerimiento de nutrientes (en comparación con los tratamientos aeróbicos) y reducciones drásticas de las cargas de DBO (Demanda bioquímica o biológica de oxígeno) y DQO. Sin embargo, esta tecnología presenta una serie de desventajas, asociadas a la estacionalidad de los efluentes, la inestabilidad del proceso (aumentada por los prolongados tiempos de decoloración) y una remoción incompleta del color (Rosales Soro, 2018).

Ejemplos sobre el uso de bacterias para decolorar diversos tintes junto al porcentaje de remoción, tiempo de contacto, mecanismo y condiciones experimentales pueden consultarse en el *review* de Srinivasan & Viraraghavan (2010) y la bibliografía que cita.

Si bien las enzimas ligninolíticas y las azo-reductasas son las más estudiadas, existen otras enzimas potencialmente involucradas en procesos de decoloración, como, DCIP-reductasas, DyP peroxidasas, citocromos P450 y proteínas de la familia de hemotiolato peroxidasas (Bulacio Gil, 2018).

Es importante destacar que, ya sea en mecanismos mediados por peroxidasas ligninolíticas o en procesos de oxidación mediados por radicales hidroxilos, el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) necesario es producido por oxidasas extracelulares que juegan un rol fundamental durante el tratamiento biológico de colorantes. Bulacio Gil (2018) describe en su tesis doctoral estos mecanismos de acción de las enzimas mencionadas y también describe más detalladamente la biodegradación no enzimática.

Algas

Para el caso de las algas, la remoción de colorantes, puede atribuirse a la acumulación de iones de tinte en la superficie de los biopolímeros de algas y además a la difusión de las moléculas de tinte de la fase acuosa a la fase sólida del biopolímero. Es decir, por mecanismos de bioadsorción más que de biodegradación (Srinivasan & Viraraghavan, 2010).

Nuevamente, ejemplos sobre el uso de algas para decolorar diversos tintes junto al porcentaje de remoción, tiempo de contacto, mecanismo y condiciones experimentales pueden consultarse en el *review* de Srinivasan & Viraraghavan (2010) y la bibliografía que cita.

3.1.5 Tratamientos combinados

Como se dijo al principio cada técnica tiene sus limitaciones y la mayoría de las veces si no es que siempre, suele ser necesaria la implementación de más de una para la decoloración completa de un efluente debido a la complejidad y a la naturaleza variable de los efluentes textiles reales (Bulacio Gil, 2018). La combinación específica más conveniente dependerá en cada caso de la composición del efluente en particular, de los recursos disponibles y de los costos involucrados.

Producto de la combinación de tecnologías físicas, químicas y biológicas complementarias se logran optimizar desde las cinéticas de remoción de color, el porcentaje de remoción de color, la DQO y TOC, hasta los tiempos de operación y/o de residencia hidráulica de los efluentes. Los procesos combinados pueden reducir desde la generación de lodos, hasta favorecer el escalado de procesos a nivel industrial (Barrios-Ziolo et al., 2015).

La ventaja de la combinación de ciertos AOPs con UV o ultrasonido ya fue discutida. Si bien la principal limitación son los costos, un uso estratégico previo de estos tratamientos no solo permite disminuir la generación de lodos sino también puede aumentar la biodegradabilidad de los contaminantes orgánicos en un tratamiento biológico posterior, ya que logran oxidar contaminantes orgánicos persistentes que no pueden tratarse por métodos biológicos convencionales. Sin embargo, por la posibilidad de generar subproductos tóxicos mediante estas oxidaciones, algunos estudios recomiendan directamente pretratamientos con adsorbentes. El uso de adsorbentes provenientes de subproductos agroindustriales presenta una alternativa mucho más económica a los adsorbentes tradicionales como el carbón activado y puede lograr resultados igualmente satisfactorios. Un uso complementario con procesos de coagulación-floculación con productos también provenientes de subproductos agroindustriales puede convertirse en una alternativa eficiente y económica permitiendo además un posible reciclaje de los colorantes.

La **Tabla 3.3** resume las ventajas y desventajas principales de los tipos de tratamientos nombrados (físicos, químicos, fisicoquímicos y biológicos en general) para tratar efluentes coloreados, como los textiles.

BLOQUE III: Tratamiento de efluentes coloreados

Tabla 3.3: Ventajas y desventajas principales de los tipos de tratamientos nombrados para tratar efluentes coloreados.

Método	Principio	Ventaja	Desventaja	Referencias
Filtración con membrana	Separación física por tamaño.	<ul style="list-style-type: none"> • Remueve todo tipo de tintes y muy eficiente. • Remoción y no eliminación de los colorantes, evitando subproductos más tóxicos. • Potencial reciclaje de los colorantes. 	<ul style="list-style-type: none"> • Producción de lodos concentrados. • Alto costo de mantenimiento. 	Verma et al. (2012) Samsami et al. (2020)
AOPs (en general)	Generación de radicales hidroxilo.	<ul style="list-style-type: none"> • Generan una gran cantidad de radicales libres altamente reactivos que superan a los oxidantes convencionales en decoloración. • No generan lodos secundarios. 	<ul style="list-style-type: none"> • Los AOP en general pueden producir más subproductos tóxicos indeseables y la mineralización completa puede no ser posible. • La presencia de captadores de radicales reduce la eficiencia de los procesos, algunos de los cuales dependen del pH. • Altos costos. 	Hai et al. (2007) Rosales Soro (2018) Katheresan et al. (2018)
Ozonización	Oxidación con gas ozono por vía directa o por vía indirecta por generación de radicales hidroxilo.	<ul style="list-style-type: none"> • Aplicación en estado gaseoso, sin alteración de volumen. • Alta reactividad con tintes y buenas eficiencias de remoción. 	<ul style="list-style-type: none"> • Vida media corta (20 min) • No es eficaz para decolorar los tintes dispersos y de tina no solubles que reaccionan lentamente y requieren un tiempo de reacción más largo. • La eficacia de la decoloración también depende del pH. 	Verma et al. (2012) Katheresan et al. (2018)
Oxidación O₃/UV	Oxidación por radicales hidroxilo formados por ozonización y fotólisis con luz ultravioleta.	<ul style="list-style-type: none"> • Aplicación en estado gaseoso, sin alteración de volumen. • Buena eliminación de casi todos los tipos de tintes; especialmente indicado para tintes reactivos. • No implica la formación de lodos. • Requiere tiempos de reacción cortos 	<ul style="list-style-type: none"> • La remoción depende del pH (de neutro a ligeramente alcalino) • Poca eficiencia en la remoción de colorantes dispersos. • Manipulación problemática. • Eliminación de DQO insignificante o nula. • Alto costo de generación junto con una vida media muy corta y una limitación de transferencia de masa gas-líquido. 	Hai et al. (2007)

BLOQUE III: Tratamiento de efluentes coloreados

			<ul style="list-style-type: none"> • Sufre de limitación de la penetración de la luz ultravioleta. • Mayor nivel de turbidez en los efluentes. 	
Oxidación H₂O₂/UV	Fotólisis del H ₂ O ₂ por luz ultravioleta y formación consecuente de radicales hidroxilo.	<ul style="list-style-type: none"> • No implica la formación de lodos. • Requiere tiempos de reacción cortos y puede ser posible una reducción de la DQO en cierta medida. 	<ul style="list-style-type: none"> • No es aplicable a todos los tipos de tintes. • Requiere la separación de sólidos suspendidos. • Sufre de limitación de penetración de luz ultravioleta. 	Hai et al. (2007)
Oxidación Fenton	Oxidación con H ₂ O ₂ -Fe ⁺²	<ul style="list-style-type: none"> • Decoloración eficaz de tintes tanto solubles como algunos insolubles. • Aplicable incluso con alta concentración de sólidos en suspensión. • Equipo sencillo y fácil implementación. 	<ul style="list-style-type: none"> • Efectivo dentro de un estrecho rango de pH de <3,5. • Generación de lodos con alta concentración de hierro. • Menos eficaz para remover tintes dispersos y de tina. 	Kim et al. (2004) Hai et al. (2007) Gupta & Suhas (2009) Katheresan et al. (2018)
Adsorción	Remoción de colorantes por adsorción a un adsorbente sólido.	<ul style="list-style-type: none"> • Remoción y no eliminación de los colorantes, evitando subproductos más tóxicos. • Potencial reciclaje de los colorantes. • Excelente remoción de una amplia variedad de tintes. En el caso particular de carbón activado, algunos autores indican que es muy eficaz para adsorber colorantes catiónicos, de mordiente y ácidos y, en un grado ligeramente menor, colorantes dispersos, directos, de tina, y reactivos. • Pueden usarse adsorbentes amigables con el medio ambiente, y aprovecharse subproductos agroindustriales. 	<ul style="list-style-type: none"> • Dependiendo del material adsorbente puede ser costoso (como por ejemplo, con carbón activado). • La eficiencia de remoción depende del pH, de las características físicas y de la química superficial del adsorbente. En otras palabras, la eficiencia de remoción depende completamente de la interacción adsorbato-adsorbente que tiene lugar y de los factores fisicoquímicos del medio de reacción que alteran esta interacción. • La regeneración puede ser costosa e implica pérdida de eficiencia. 	Robinson et al. (2001) Pereira et al. (2003) Hai et al. (2007) Srinivasan & Viraraghavan (2010) Verma et al. (2012) Katheresan et al. (2018) Thakur et al. (2019) Martín González (2019) Samsami et al. (2020) Hastuti et al. (2020) Reza et al. (2020)
Coagulación-floculación	Remoción de colorantes por mecanismos coagulación-floculación en solución.	<ul style="list-style-type: none"> • Remoción y no eliminación de los colorantes, evitando subproductos más tóxicos. • Potencial reciclaje de los colorantes. • Económico y pueden usarse subproductos agroindustriales (polielectrolitos naturales 	<ul style="list-style-type: none"> • El uso de polielectrolitos naturales (quitosano) es eficiente en un limitado rango de pH, excesos pueden generar una reestabilización de la suspensión coloidal y la estandarización a nivel industrial es importante. • Se generan lodos que deben ser tratados. 	Hai et al. (2007) Guibal & Roussy (2007) Renault et al. (2009) Verma et al. (2012) Giraldo (2015) Samsami et al. (2020)

BLOQUE III: Tratamiento de efluentes coloreados

		<p>amigables con el medio ambiente, como el quitosano).</p> <ul style="list-style-type: none"> • Con el uso de quitosano se pueden remover eficazmente tanto colorantes insolubles como solubles en agua. 		
Sonólisis (Ultrasonido)	<p>Cavitación acústica: destrucción del enlace químico mediante la producción de radicales libres mediante ultrasonido.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Sin producción adicional de lodos. • Uso de temperaturas y presiones ambientales. • Sin adición extra de agentes químicos oxidantes al medio. 	<ul style="list-style-type: none"> • Ineficiencia energética de la cavitación para aplicaciones a escala industrial. • Requiere mucho oxígeno disuelto. • Alto costo. 	<p>Verma et al. (2012), González-Labrada et al. (2010)</p>
Electrocoagulación	<p>Generación in situ de coagulante por oxidación electrolítica de un ánodo apropiado. Se basa en las variaciones de densidad de corriente, pH y tiempo de residencia.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Alta efectividad en la remoción de un amplio rango de contaminantes, pudiendo lograr una decoloración efectiva. • Genera lodos más compactos y en menor cantidad. 	<ul style="list-style-type: none"> • Costo de los electrodos de sacrificio y electricidad. • Lodos con altas concentraciones de hierro o aluminio. 	<p>Mollah et al. (2001) Mejía et al. (2006) Bulacio Gil (2018)</p>
Intercambio iónico	<p>Utiliza resinas de intercambio iónico sintéticas o naturales para la adsorción electrostática de colorantes.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Remueve los colorantes azoicos y las aminas aromáticas en un amplio rango de pH. • Fácil regeneración. • El adsorbente se puede regenerar sin pérdida. • La recuperación del tinte es conceptualmente posible. 	<ul style="list-style-type: none"> • Los intercambiadores de iones no pueden emplearse para una amplia gama de colorantes. • Elevado costo involucrado en el desarrollo de las resinas sintéticas. 	<p>Hai et al. (2007) Verma et al. (2012) Bulacio Gil (2018)</p>
Tratamientos biológicos	<p>Tratamiento basado en degradación microbiológica.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Amigable con el medio ambiente. • Posibilidad de una biodegradación enzimática de los colorantes. • Posibilidad de sinergismos entre distintas poblaciones microbianas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Proceso lento que puede llevar varios días para alcanzar buenos resultados. • Necesidad de nutrientes y condiciones adecuadas. • Rango de temperatura de funcionamiento estrecho. 	<p>Verma et al. (2012) Barrios-Ziolo et al. (2015) Rosales Soro, (2018) Bulacio Gil (2018) Srinivasan & Viraraghavan (2010)</p>

3.2 El proceso de adsorción: características del proceso y aspectos relevantes para su implementación en el tratamiento de efluentes

3.2.1 Definiciones

Es importante aclarar primero la distinción entre “absorción” y “adsorción”. La **absorción** es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase interpenetran casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose una "solución" con esta segunda, es decir, es un fenómeno que involucra al volumen de las fases. En cambio, el proceso de **adsorción** es un fenómeno superficial mediante el cual átomos, iones o moléculas de una fase son retenidas en la superficie de un material, es decir, se concentran sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida) (BTSC, 2008). Por lo tanto, el fenómeno de adsorción requiere de al menos dos fases, por lo que es de naturaleza heterogénea (Etchegoyen et al., 2020).

Por otro lado, el proceso de **intercambio iónico** supone un intercambio de un ión por otro sobre la superficie del sólido. El término “**sorción**” incluye la adsorción y la absorción conjuntamente, siendo una expresión general para un proceso en el cual un componente se mueve desde una fase para acumularse en otra, principalmente en los casos en que la segunda fase es sólida. La principal distinción entre sorción (adsorción y absorción) e intercambio iónico es que las ecuaciones que describen la sorción consideran solamente una especie química, de manera que la distribución del soluto entre la disolución y el sólido responde a una relación simple, lineal o no. Las ecuaciones para el cambio iónico tienen en cuenta todos los iones que compiten por los lugares de intercambio. La **Figura 3.5** ilustra la diferencia conceptual de los procesos de sorción e intercambio iónico.

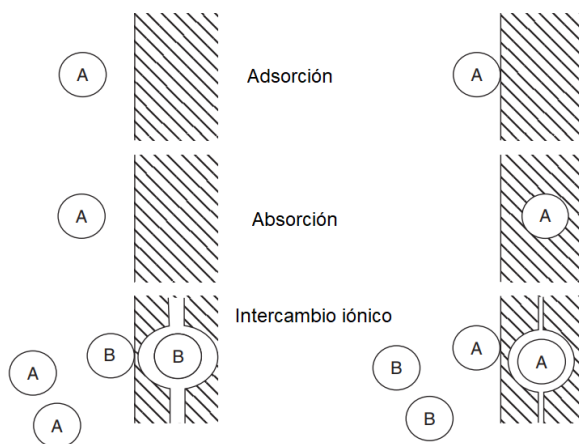


Figura 3.5: Esquema que ilustra los diferentes procesos de sorción e intercambio iónico (adaptado de Appelo & Postma, 2005).

En el proceso de adsorción se distingue el llamado “adsorbato” del “adsorbente”. El **adsorbato** es la sustancia que se concentra (se “adsorbe”) en la superficie de otra fase. Esta otra fase sobre la que se concentra el adsorbato es el **adsorbente** (Figura 3.6).

Por lo tanto, la adsorción es el proceso mediante el cual la concentración de una especie (adsorbato) en una interfase (adsorbente/solución) es mayor en equilibrio que en el seno de las fases. Si este fenómeno se presenta entre una solución líquida o gaseosa en contacto con un sólido, la concentración en la interfase sólido-solución o sólido-gas es mayor que en las fases líquidas o gaseosas (Etchegoyen et al., 2020).

El fenómeno de adsorción surge como resultado de la presencia de fuerzas moleculares en la superficie de los sólidos. Como resultado se observa una mayor concentración del gas o del líquido,

denominado adsorbato, en la superficie del sólido o adsorbente, que en el seno de la fase gaseosa o líquida que contenía el adsorbato (Martínez Stagnaro, 2017).

El proceso inverso a la adsorción se conoce como **desorción**.

Respecto al término **bioadsorción**, es una subcategoría de la adsorción, en la cual el adsorbente es una matriz biológica o de origen biomásico (biosorbente) (Martín González, 2019).

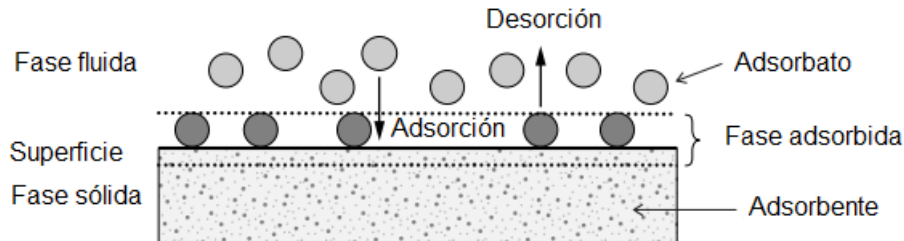


Figura 3.6: ilustración para los términos básicos usados en el fenómeno de adsorción (adaptado de Worch, 2012).

3.2.2 Tipos de adsorción

Hay tres modos de adsorción sobre una superficie, los cuales dependen de las diferencias en la intensidad y tipo de interacción de las moléculas o átomos con aquellas presentes en la superficie (Etchegoyen et al., 2020). Estos tres modos de adsorción son la **adsorción física**, **adsorción química** y la **adsorción electrostática**.

Aunque esta distinción es conceptualmente útil, hay muchos casos intermedios y no siempre es posible categorizar un sistema en particular de manera inequívoca (Ruthven, 1984). Además, gran parte de los fenómenos de sorción pueden ser combinaciones de los tres tipos dificultando una posible distinción (Carretero León & Pozo Rodríguez, 2007).

En la **fisisorción** (adsorción física), se produce una interacción de Van der Waals (por ejemplo, interacciones de dispersión o dipolo) entre el adsorbato y el adsorbente, mediante la cual la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie y por ello es libre de trasladarse en la interfase adsorbato/adsorbente (Carretero León & Pozo Rodríguez, 2007). Se trata de una interacción de largo alcance, pero débil, y la energía liberada cuando se adsorbe una partícula físicamente es del mismo orden de magnitud que la entalpía de condensación. La entalpía de fisisorción se puede medir observando el aumento de temperatura de una muestra de capacidad calorífica conocida, sus valores típicos son del orden de 20 kJ mol^{-1} . Esta energía es insuficiente para producir la rotura de un enlace, por lo que una molécula adsorbida físicamente mantiene su identidad, aunque su geometría puede estar distorsionada (Atkins & De Paula, 2008).

En este tipo de interacción las únicas redistribuciones de carga electrónica que pueden ocurrir surgen de las polarizaciones instantáneas entre ambos grupos de especies (adsorbato y adsorbente) (Etchegoyen et al., 2020).

La **quimisorción** (adsorción química) es un proceso que va acompañado con la formación de enlaces químicos como consecuencia de la redistribución de cargas entre el adsorbato y el adsorbente. Estos enlaces cubren desde aquellos de tipo covalente hasta los iónicos (Etchegoyen et al., 2020). Las partículas se unen en las superficies formando un enlace químico y tienden a ocupar posiciones que maximicen sus números de coordinación con el adsorbente. La entalpía de quimisorción es mucho mayor que la de fisisorción; los valores típicos están en torno a 200 kJ mol^{-1} .

La distancia entre la superficie y el átomo más cercano del adsorbato es también mucho menor en la quimisorción que en la fisorción. La formación de enlaces durante la adsorción química hace que el proceso sea mucho más selectivo es decir depende de la naturaleza de las sustancias involucradas y es común que la interacción química entre adsorbato y adsorbente produzca cambios en la estructura de los compuestos involucrados. Una molécula adsorbida químicamente se puede disociar ante la demanda de las valencias no saturadas de los átomos superficiales, siendo la existencia en la superficie de estos fragmentos moleculares una de las razones por las que las superficies sólidas catalizan reacciones (Atkins & De Paula, 2008).

En la **Tabla 3.4** se presentan las diferencias principales entre la fisorción y quimisorción.

Tabla 3.4: Diferencias entre fisorción y quimisorción (Etchegoyen et al., 2020; Martín González, 2019).

	Fisorción	Quimisorción
Condiciones de temperatura donde se observa la adsorción	En las cercanías del punto de condensación del gas.	En principio no existe restricción, pero una molécula dada puede absorberse en forma efectiva sobre un intervalo estrecho de temperaturas.
Entalpías de adsorción y energías de activación asociada con la adsorción	Son bajas, del orden de las entalpías de condensación (5-40 kJ.mol ⁻¹).	Están relacionadas con la magnitud de la entalpía de formación de un enlace, normalmente en un intervalo entre 40 y 800 kJ/mol ⁻¹ .
Especificidad adsorbato-adsorbente	Baja (puede considerarse no específica)	Alta, es específica
Reversibilidad	Reversible: la molécula retenida puede desorberse, retornando al medio fluido con su identidad original.	La molécula adsorbida puede experimentar reacción o disociación, perdiendo en tal caso su identidad inicial, por lo que la adsorción puede ser irreversible.
Extensión de la adsorción	Formación de multicapas.	Limitada a una monocapa La especificidad propia del enlace es la razón por la que se forma una monocapa en este tipo de adsorción.
Cinética de la adsorción	Rápida, con baja energía de activación.	Presenta alta variabilidad (puede ser rápida o lenta).

A su vez, la quimisorción puede ser de dos tipos: activada o no activada. La distinción se explicará en el apartado: termodinámica de la adsorción.

Por último, la **adsorción electrostática** es un término reservado para las fuerzas de atracción de Coulomb entre iones y grupos funcionales cargados y se clasifica comúnmente como intercambio iónico (Poulopoulos & Inglezakis, 2006). Es un proceso mediante el cual los iones de una disolución se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie. Para dos adsorbatos iónicos posibles y a igualdad de otros factores, la carga del ión es el factor determinante en la adsorción de intercambio. Para iones de igual carga, el tamaño molecular (radio de solvatación) determina el orden de preferencia para la adsorción (Carretero León & Pozo Rodríguez, 2007).

Este tipo de interacción será importante en los adsorbentes formados por polielectrolitos cargados, de los cuales se hablará en la sección 3.3.

3.2.3 Isotermas de adsorción

Para el estudio de los fenómenos de adsorción se cuentan con distintos modelos que describen la cantidad de sustancia adsorbida por gramo de adsorbente (q_e) a una temperatura dada. La dependencia de (q_e) con la presión (si es un gas) o con la concentración de equilibrio (C_e , para solutos en fase líquida) de adsorbato en solución a una temperatura constante se define como **isoterma de adsorción**. Tanto q_e como C_e se corresponden con los valores medidos una vez que se ha alcanzado el equilibrio (Etchegoyen et al., 2020).

La capacidad de adsorción q_e se expresa como:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad \text{Ec. 3.47}$$

Siendo, q_e la capacidad de adsorción en el equilibrio; C_0 la concentración inicial del adsorbato; C_e la concentración del adsorbato en el equilibrio; V el volumen de solución y m la masa del adsorbente (Pinedo Flores, 2016).

Las isotermas de adsorción son funciones matemáticas usadas para describir un proceso de adsorción. Estas isotermas muestran como los adsorbatos interactúan con los materiales adsorbentes y, por lo tanto, describen el mecanismo de adsorción junto con las capacidades de adsorción de los adsorbentes (Pinedo Flores, 2016).

Más específicamente podemos distinguir entonces la adsorción de gases sobre sólidos y la adsorción en solución.

Para adsorción de gases sobre sólidos:

Los gases libre y adsorbido están en equilibrio dinámico, planteándose una dependencia del recubrimiento de la superficie con el gas situado sobre ella. Se define la **fracción de recubrimiento** θ como:

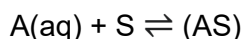
$$\theta = \frac{\text{número de sitios de adsorción ocupados por el adsorbato en equilibrio}}{\text{número total de sitios de adsorción disponibles}}$$

La variación de θ con la presión a temperatura constante se denomina isoterma de adsorción. La fracción o grado de recubrimiento es un parámetro que mide la extensión de la adsorción sobre una superficie. θ toma valores entre $0 < \theta < 1$. La isoterma de adsorción representa, por lo tanto, la fracción de superficie cubierta del adsorbente por el adsorbato a temperatura constante (Atkins & De Paula, 2008; Etchegoyen et al., 2020).

Para adsorción en solución líquida:

Las isotermas de adsorción son funciones a temperatura constante que describen la dependencia de la cantidad de sustancia adsorbida (AS) con la concentración en la fase acuosa en equilibrio con el adsorbente.

Si se considera por ejemplo el siguiente equilibrio:



A(aq) = adsorbato en fase acuosa

S = superficie del adsorbente

(AS) = especie A adsorbida

Una vez alcanzado el equilibrio a cierta temperatura, la cantidad de especie en la forma adsorbida (AS) dependerá de la cantidad en solución, esto es: $(AS) = f(A(aq))$

La **función f** representa la isoterma de adsorción.

La cantidad de material adsorbido puede expresarse en distintas unidades, por ejemplo: moles de sustancia/g de adsorbente; g de sustancia A/ g de adsorbente; moles de sustancia A/ área superficial del adsorbente; entre otras. Siendo todas ellas proporcionales, la elección de una u otra dependerá de la información que se tenga del sistema y de la conveniencia experimental (Curso Fisicoquímica CIBEX UNLP, 2016).

3.2.4 Clasificación de isotermas de adsorción

3.2.4.1 Clasificación de isotermas de adsorción para sistemas sólido-gas

Las isotermas de adsorción para el equilibrio gas-sólido pueden ser clasificadas en seis formas tal como se presenta en la **Figura 3.7**.

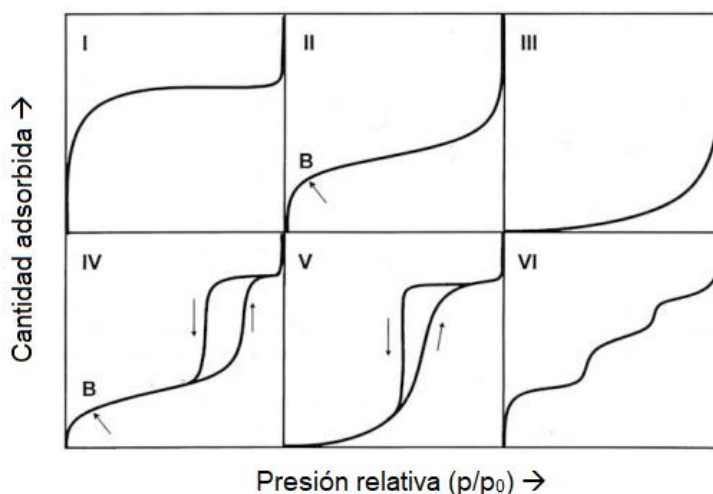


Figura 3.7: Clasificación IUPAC de las isotermas de adsorción para el equilibrio gas-sólido (López, 2004).

Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuesto originalmente por *Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E.* y es conocida como la clasificación BDDT, también referenciada como clasificación de *Brunauer 1938* y en la actualidad es la recomendada por la *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*. La isoterma del Tipo VI es más reciente y se la conoce como isoterma escalonada, es una clase poco común, pero es interesante desde el punto de vista teórico (López, 2004). Dependiendo de la forma de la curva se puede inferir acerca de la distribución de poros del material y/o de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, clasificándose de la siguiente manera (Cortés, 2009):

- **Tipo I:** La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), aumenta rápidamente a baja presión ($p/p_0 < 1 \times 10^{-3}$) y posteriormente alcanza un *plateau* de saturación horizontal. Esta clase de isothermas es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones, lo que produce el citado plateau. Este tipo de isoterma es característico de la adsorción en monocapa para la fisisorción o quimisorción y puede ser descrito por el modelo de Langmuir o Freundlich (López, 2004; Cortés, 2009).
- **Tipo II:** A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Si la curva de la isoterma es pronunciada, se asume que en el punto B (el punto donde comienza la sección cuasi-lineal de la isoterma) se ha completado la formación de la capa monomolecular (monocapa) y empieza la formación de las capas multimoleculares (multicapas). La ordenada del punto B nos da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir por unidad de masa, la superficie del sólido con una capa monomolecular (capacidad de monocapa). Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis²⁴, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas (López, 2004). Este tipo de isoterma puede ser descrito por el modelo BET.
- **Tipo III:** es convexa respecto al eje de la presión relativa (p/p_0) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isothermas (López, 2004). Un ejemplo es la adsorción de N_2 sobre hielo (Etchegoyen et al., 2020).
- **Tipo IV:** a bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido (la percolación nos dice cómo la interconectividad de las diferentes regiones de un dado sistema poroso afecta sus propiedades globales) (López, 2004).
- **Tipo V:** del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociado con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isothermas (López, 2004).
- **Tipo VI:** o isoterma escalonada es la menos común de todas las isothermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato, es decir, representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie

²⁴ La **histéresis** significa que dados dos procesos físicos inversos en el mismo sistema (adsorción y desorción del adsorbato en el adsorbente), los procesos siguen diferentes rutas en el espacio físico de coordenadas. Si la histéresis es nula, ambas rutas podrían coincidir (Poggi-Varaldo et al., 2002).

uniforme no porosa. Cada uno de los escalones que presenta corresponde a una capa adsorbida. Suele presentarse, por ejemplo, en la adsorción de Argón a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) sobre negro de humo grafitizado (López, 2004; Cortés, 2009).

La clasificación es una simplificación de la realidad, se pueden encontrar casos límite difíciles de clasificar y/o con isothermas de formas más complejas. Además, es habitual subdividir cada tipo de isothermas en nuevos sub-tipos (López, 2004).

3.2.4.2 Clasificación de isothermas de adsorción para sistemas sólido-líquido

Para estos sistemas de adsorción, la clasificación más usada es la de Giles, Smith & Huitson (1974) por presentar la relación entre los mecanismos de adsorción en las superficies sólidas y asociarlos con los tipos de isothermas obtenidos. Esta clasificación es conformada por cuatro clases principales de acuerdo con la pendiente inicial, con sus respectivos subgrupos para cada clase: 1, 2, 3, 4 y 5, basados en las formas de la parte superior de las curvas donde se describen el significado de las mesetas y los cambios de pendiente (Pinedo Flores, 2016).

Las cuatro clases principales (Figura 3.8) se denominan isothermas: S, L (tipo Langmuir), H (alta afinidad) y C (partición constante). De las variaciones en cada clase se dividen en sub-grupos. Las isothermas de clase S, son convexas e indican que las moléculas están siendo adsorbidas en la superficie del adsorbato con orientación vertical, la clase L son las isothermas normales o de Langmuir, generalmente indican que las moléculas que se adsorben a la superficie de adsorbente son iones adsorbidos que están orientados verticalmente con fuerte atracción intermolecular, la clase H se presenta en solutos adsorbidos como micelas iónicas y por iones intercambiables de alta afinidad y la clase C son curvas lineales dadas por solutos que penetran en el sólido con mayor facilidad que el solvente (sistema no competitivo) (Pinedo Flores, 2016).

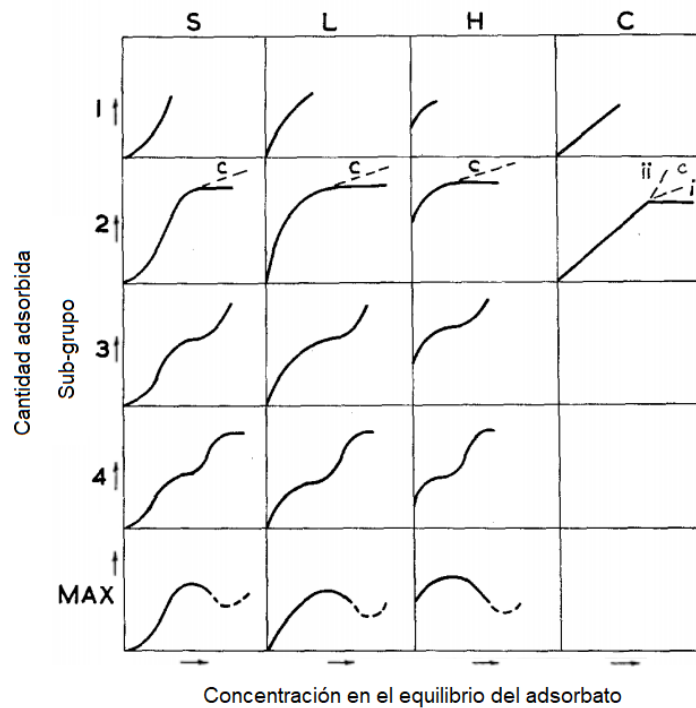


Figura 3.8: Sistema de clasificación de isothermas de adsorción sólido-líquido (adaptado de Giles et al., 1974).

3.2.5 Modelos de isotermas de adsorción

A continuación, se describirán los modelos de isotermas más comunes.

3.2.5.1 Isotherma de Langmuir

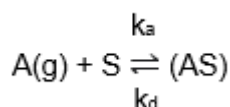
Esta isoterma fue desarrollada entre 1916 y 1917 por Irving Langmuir. Es una isoterma del tipo I, la más simple, físicamente plausible, para la adsorción de gases sobre sólidos. También tiene una expresión análoga para adsorción en solución. Se encuentra que la isoterma de Langmuir funciona bien para muchos casos de quimisorción (aunque no todos) (Levine, 2004).

Está basada en tres supuestos (Atkins & De Paula, 2008):

- 1) La adsorción no puede tener lugar más allá de una monocapa.
- 2) Todos los centros activos de adsorción son equivalentes y la superficie es uniforme (esto es, la superficie es perfectamente plana a escala microscópica).
- 3) La capacidad de una molécula de adsorberse en un centro determinado es independiente de la ocupación de los centros vecinos, no hay interacción entre las distintas moléculas adsorbidas.

Es importante no perder de vista que la adsorción es un proceso de equilibrio dinámico. Así, inicialmente, cuando el adsorbente es expuesto al fluido que contiene el adsorbato, las moléculas de este último colisionan con su superficie, de manera que parte de las mismas quedan retenidas y otras retornan al fluido. Al inicio del proceso, la velocidad de adsorción es elevada, puesto que la superficie del adsorbente está libre y disponible para la retención del adsorbato. Sin embargo, a medida que transcurre el tiempo, la velocidad de adsorción disminuye y, en contraposición, la velocidad de desorción aumenta, debido a la desorción que se produce desde la superficie cubierta. El proceso continúa su curso hasta que las velocidades de adsorción y desorción se igualan, alcanzando en este momento el estado de equilibrio dinámico (Martín González, 2019).

El equilibrio dinámico es:



Donde A(g) es el adsorbato en fase gaseosa, S representa la superficie del adsorbente, (AS) representa a la especie A adsorbida, k_a la constante para la adsorción y k_d para la desorción. Esta isoterma puede deducirse empleando consideraciones propias de la cinética química. La velocidad de adsorción $d\theta/dt$ es la velocidad de variación del recubrimiento superficial que se puede expresar como la variación del recubrimiento con el tiempo (Atkins & De Paula, 2008).

Si consideramos una cinética de primer orden respecto a cada miembro, se obtiene que la velocidad de adsorción es proporcional al número de colisiones entre las moléculas de la fase gaseosa y las posiciones de adsorción vacías de la superficie: $(1-\theta)N$ (número de posiciones disponibles, o desocupadas, o centros activos vacantes), ya que solo se forma una monocapa. Siendo N el número total de centros activos disponibles (en otras palabras, el número de posiciones de adsorción en la superficie vacía del sólido). El número de colisiones de las moléculas del gas con la superficie es proporcional a la presión parcial del gas (p), la velocidad de adsorción es, por lo tanto:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p (1 - \theta) N \quad \text{Ec. 3.48}$$

La velocidad de desorción o la variación del recubrimiento debido a la desorción es proporcional al número de moléculas adsorbidas esto es θN e igual a: $k_d \theta N$.

En equilibrio las velocidades de adsorción y desorción son iguales de manera que.

$$k_a p(1 - \theta)N = k_d \theta N \quad \text{Ec. 3.49}$$

despejando θ :

$$\theta = \frac{k_a p}{k_d + k_a p} = \frac{(k_a/k_d) p}{1 + (k_a/k_d) p} = \frac{b p}{1 + b p} \quad \text{Ec. 3.50}$$

Donde la **constante $b(T) = k_a/k_d$** , y es la llamada constante de Langmuir. En el límite de presión baja, el término $(b * p)$ del denominador puede despreciarse y θ aumenta linealmente con p según $\theta \approx b * p$. En el límite de p elevada $\theta \rightarrow 1$ (Levine, 2004).

La **Figura 3.9** es una representación de θ frente a p , según la isoterma de Langmuir para diversos valores de b .

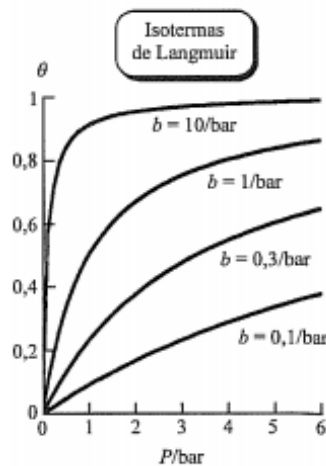


Figura 3.9: isotermas de Langmuir: fracción de posiciones de la superficie ocupadas frente a la presión de gas para varios valores del cociente de constante de velocidad $b = k_a/k_d$. Para $b * p = 1$, la superficie está cubierta al 50% (Levine, 2004).

θ como tal es difícil de medir experimentalmente, pero puede estimarse expresando θ como:

θ = la cantidad adsorbida del gas dada en moles, gramos o volumen del gas a CNPT por unidad de masa de adsorbente.

De esta forma la fracción de θ de posiciones ocupadas a una presión parcial p es igual a v/v_{mon} , donde v es el volumen adsorbido a la presión parcial p y v_{mon} es el volumen adsorbido en el límite de alta presión, cuando la monocapa cubre la superficie completa. La ecuación queda:

$$v = \frac{v_{mon} * b * p}{1 + b * p} \quad \text{Ec. 3.51}$$

Para comprobar si un cierto conjunto de datos ajusta a la isoterma de Langmuir, se calcula la inversa de ambos miembros de la ecuación:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{mon} * b * p} + \frac{1}{v_{mon}} \quad \text{Ec. 3.52}$$

La representación de $1/v$ frente a $1/p$ debería dar una línea recta si cumpliera con la isoterma de Langmuir (Levine, 2004).

La isoterma expresada en términos de masa queda:

$$m_i = m_i' * \frac{b * p}{1 + b * p} \quad \text{Ec. 3.53}$$

donde m_i es la masa del compuesto gaseoso i adsorbido por masa unidad de adsorbente a una presión parcial p , m_i' es la masa de la capa monomolecular que cubriría totalmente la superficie de la masa unidad de adsorbente.

La isoterma de Langmuir tiene variantes para adsorciones no disociativas de más de un componente gaseoso sobre la misma superficie, así como para una especie para adsorción disociativa. También tiene una expresión análoga **para adsorciones en solución**, en ese caso adopta la forma:

$$\theta = \frac{b * C_e}{1 + b * C_e} \quad \text{Ec. 3.54}$$

donde C_e es la concentración en equilibrio del adsorbato en la solución, y θ se expresa como:

$$\theta = \frac{q_e}{q_{m\acute{a}x}} \quad \text{Ec. 3.55}$$

donde q_e es la capacidad de adsorción o la cantidad del adsorbato por gramo de adsorbente en el equilibrio y $q_{m\acute{a}x}$ es la cantidad máxima de gramos de adsorbato que pueden adsorberse por gramo de adsorbente (máxima capacidad de adsorción). Esta cantidad dependerá del área superficial del adsorbente y de la naturaleza del adsorbato, pero será constante si se trabaja siempre con las mismas sustancias a la misma temperatura. De esta forma la ecuación queda:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} * b * C_e}{1 + b * C_e} \quad \text{Ec. 3.56}$$

aplicando la función inversa puede realizarse el mismo análisis que se hizo para gases con volúmenes:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x} * b * C_e} \quad \text{Ec. 3.57}$$

Esta ecuación indica que si la isoterma que describe al sistema es del tipo Langmuir, un gráfico de $1/q_e$ en función de $1/C_e$ debería ser una recta de cuyos parámetros podrían obtenerse $q_{m\acute{a}x}$ y b ([Curso Fisicoquímica CIBEX UNLP, 2016](#)).

3.2.5.2 Isotherma de Freundlich

Uno de los supuestos de la isoterma de Langmuir es la independencia y equivalencia de los centros activos. Las desviaciones con respecto a esta isoterma se suelen atribuir al no cumplimiento de estas hipótesis. Por ejemplo, la entalpía de adsorción se hace menos negativa al aumentar θ , lo que sugiere que los centros más favorables son los primeros en ocuparse ([Atkins & De Paula, 2008](#)). La isoterma de Freundlich modifica la hipótesis de Langmuir de forma que se permitan la existencia de diferentes posiciones de adsorción en el sólido, cada una con un diferente calor de adsorción ([Levine, 2004](#)).

Tiene la forma de:

$$v = kp^a \quad \text{Ec. 3.58}$$

donde k (constante de Freundlich) y a son constantes (con $0 < a < 1$).

Se puede escribir como:

$\log(v) = \log(k) + a\log(p)$, la ordenada al origen y la pendiente de la representación de $\log(v)$ frente a $\log(p)$ proporciona los valores de $\log(k)$ y a (Levine, 2004).

Una variante de expresarla es:

$$\theta = c_1 p^{1/c_2} \quad \text{Ec. 3.59}$$

donde c_1 y c_2 son constantes (Atkins & De Paula, 2008).

La isoterma de Freundlich no es válida cuando la presión es muy elevada, pero suele ser más precisa que la de Langmuir a presiones intermedias (Levine, 2004).

La isoterma de Freundlich se aplica normalmente a la adsorción de los solutos de disoluciones líquidas sobre sólidos. En este caso, la concentración (c) del soluto sustituye a la presión parcial p y se utiliza la masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente en lugar de el volumen (v). En este caso se expresa como:

$$q_e = k(C_e)^a \quad \text{Ec. 3.60}$$

Donde q_e es la misma que la definida para adsorciones en soluciones con Langmuir, y de forma análoga:

$$\ln(q_e) = \ln(k) + a\ln(C_e) \quad \text{Ec. 3.61}$$

y por lo tanto si el sistema estuviese descrito por una isoterma de Freundlich, un gráfico de $\ln(q_e)$ en función de $\ln(C_e)$ debería corresponder a una recta (Curso Fisicoquímica CIBEX UNLP, 2016).

También se puede expresar a la constante "a" como: $a = 1/n$, donde n es la intensidad de adsorción. La constante k es un indicador de la capacidad de adsorción, mientras que $1/n$ indica cuan favorable es el proceso de adsorción y también se interpreta como un parámetro de la heterogeneidad. Si $n > 1$, representa una condición de adsorción favorable o de mayor heterogeneidad. Los parámetros k y n son parámetros característicos del sistema adsorbato-adsorbente (Pinedo Flores, 2016).

3.2.5.3 Isoterma de Temkin

El modelo de isoterma de Temkin supone que el calor de adsorción (función de la temperatura) de todas las moléculas en la capa disminuiría de forma lineal en lugar de logarítmica, con el aumento del cubrimiento del adsorbente debido a las interacciones adsorbato-adsorbente (Pinedo Flores, 2016).

Su expresión es:

$$\theta = c_1 \ln(c_2 p) \quad \text{Ec. 3.62}$$

con c_1 y c_2 constantes (las mismas de Freundlich). Esta isoterma considera que la entalpía de adsorción varía linealmente con la presión (Atkins & De Paula, 2008). La representación lineal, θ frente $\ln(p)$, ($\theta = c_1 \ln(c_2) + c_1 \ln(p)$), permite obtener c_1 de la pendiente y c_2 de la ordenada al origen.

Otra manera de expresar la isoterma es:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T) + \frac{RT}{b_T} \ln(C_e) \quad \text{Ec. 3.63}$$

$$q_e = B \ln(A_T) + B \ln(C_e) \quad \text{Ec. 3.64}$$

Con $B = RT/b_T$. A_T es la constante de enlace en el equilibrio que corresponde a la máxima energía de enlace, b_T es la constante de la isoterma de Temkin, R es la constante universal de los gases ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T es la temperatura (K) y B es la constante relacionada con el calor de adsorción (Pinedo Flores, 2016).

3.2.5.4 Isoterma de Redlich-Peterson (RP)

Este modelo es ampliamente usado y relaciona los modelos de Langmuir y Freundlich. Este nuevo modelo presenta tres parámetros y se representa como:

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + (\alpha C_e)^\beta} \quad \text{Ec. 3.65}$$

Donde: K_{RP} y α son constantes de la isoterma RP, mientras que β es el exponente que se encuentra entre 0 y 1. El modelo RP tiene dos casos límites, cuando $\beta = 1$, resulta ser la ecuación de Langmuir, mientras que cuando $\beta = 0$, la ecuación RP se transforma en la ecuación de la Ley de Henry. Para hallar el valor de β es necesaria una regresión lineal, empleando el gráfico C_e/q_e vs. C_e^β descrito por (Pinedo Flores, 2016):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_{RP}} + \frac{(\alpha)^\beta}{K_{RP}} (C_e)^\beta \quad \text{Ec. 3.66}$$

3.2.5.5 Isoterma de Dubinin-Radushkevich

La isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) es generalmente aplicada para describir el mecanismo de adsorción mediante una distribución de energía gaussiana sobre la superficie heterogénea. Descrita por la siguiente ecuación:

$$q_e = (q_m) \exp(-B_{DR} \varepsilon^2) \quad \text{Ec. 3.67}$$

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - (B_{DR} \varepsilon^2) \quad \text{Ec. 3.68}$$

Donde q_e es la cantidad del adsorbato retenido en el adsorbente en el equilibrio, q_m es la capacidad de saturación teórica de la isoterma, B_{DR} ($\text{mol}^2 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{J}^{-2}$) y ε son constantes de la isoterma de D-R. El parámetro ε puede ser calculado por:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{Ec. 3.69}$$

Donde R es la constante general de los gases ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T es la temperatura absoluta (K), y C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio. Una de las características de la isoterma de D-R es que se trata de un modelo dependiente de la temperatura (Pinedo Flores, 2016).

3.2.5.6 Isoterma de Elovich

La ecuación definida por Elovich se basa en el principio cinético el cual asume que los sitios de adsorción se incrementan exponencialmente con la adsorción, lo que implica un mecanismo de multicapa en la adsorción química. Se expresa por:

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp \left(-\frac{q_e}{q_m} \right) \quad \text{Ec. 3.70}$$

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \ln(K_E q_m) - \frac{q_e}{q_m} \quad \text{Ec. 3.71}$$

Donde q_e es la cantidad de adsorbato retenido en el adsorbente en el equilibrio, C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio, K_E es la constante de equilibrio de la isoterma de Elovich ($L \cdot mg^{-1}$) y q_m es la capacidad máxima de adsorción. K_E y q_m pueden calcularse por la gráfica de $\ln(q_e/C_e)$ vs. q_e (Pinedo Flores, 2016).

3.2.5.7 Isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Las isotermas de Langmuir y Freundlich se aplican únicamente a las isotermas del tipo I. En 1938, Brunauer, Emmett y Teller modificaron las hipótesis de Langmuir para obtener una isoterma válida para la adsorción física en multicapas (tipo II) (Levine, 2004).

En la isoterma BET se asumen las siguientes suposiciones:

- Sobre cada capa pueden acomodarse otras capas de adsorbato ya que las moléculas de la primera capa actúan como sitios de adsorción de la segunda capa, siendo este comportamiento repetitivo en las capas posteriores (Figura 3.10). En el caso más simple se aproxima a un espesor infinito conforme la presión de vapor (P_v) del adsorbato se aproxima a la presión de vapor del adsorbato líquido puro (p^* , presión de condensación o saturación del gas) (Martínez Stagnaro, 2017).

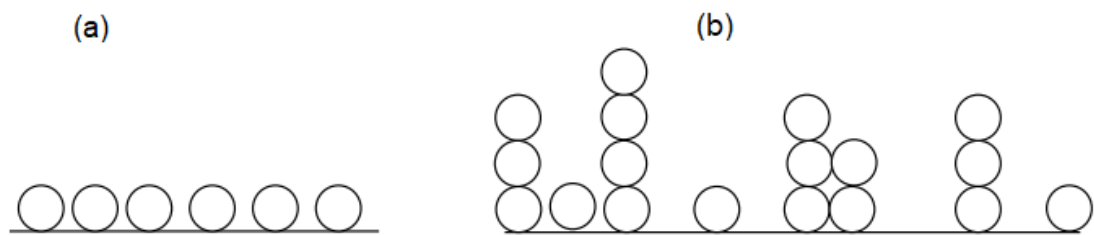


Figura 3.10: caso (a) esquematiza una adsorción en monocapa, caso (b) adsorción en multicapa (simplificación para desarrollar la isoterma BET) (Etchegoyen et al., 2020).

- La adsorción en la primera capa tiene lugar sobre una superficie de energía homogénea (Martínez Stagnaro, 2017).
- La isoterma de Langmuir puede aplicarse sobre cada capa, donde a_n y d_n serán ahora las constantes de velocidad de la adsorción y desorción respectivamente para las diferentes capas ($n=1, 2, 3, \dots, k$) (Etchegoyen et al., 2020).
- La entalpía de adsorción de la primera capa es diferente de la correspondiente a la de las capas siguientes. Las entalpías de adsorción de la segunda capa y las que le siguen se suponen iguales e igual a la entalpía de condensación ($-\Delta_m H_v$, entalpía de vaporización) del gas.
- El equilibrio de vaporización-condensación se establece sólo entre las capas expuestas al gas.
- El modelo se basa en la hipótesis de la adsorción en multicapa sobre un adsorbente no poroso, sin interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas (Etchegoyen et al., 2020).

El desarrollo matemático de la expresión final puede seguirse en la bibliografía de [Etchegoyen et al. \(2020\)](#), y el resultado al que se llega es:

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{cp}{(p^* - p) \left(1 + \frac{p}{p^*} (c-1) \right)} \quad \text{Ec. 3.72}$$

Donde p^* es la presión de vapor de una capa de adsorbato de un espesor mayor que una molécula y que se asemeja al adsorbato líquido puro (presión de condensación o de saturación del gas), p es la presión de equilibrio a la cual se adsorbe un volumen V del gas, V_{mon} es el volumen que corresponde a la cobertura en monocapa, y c es una constante que es grande cuando la entalpía de desorción de la monocapa es grande comparada con la entalpía de vaporización del adsorbato líquido ([Atkins & De Paula, 2008](#)):

$$c = e^{(\Delta_{des}H^0 - \Delta_{vap}H^0)/RT} \quad \text{Ec. 3.73}$$

La isoterma BET se puede llevar a la siguiente forma linealizada para evaluar el volumen de la monocapa y la constante c :

$$\frac{p}{V(p^* - p)} = \frac{1}{V_m * c} + \frac{(c-1)}{V_{mon} * c * p^*} p \quad \text{Ec. 3.74}$$

Con los programas numéricos existentes, es posible resolver la Ec. 3.74 aplicando métodos de regresión no lineal ([Etchegoyen et al., 2020](#)).

Una vez obtenido V_{mon} se conoce el número de moléculas necesarias para formar una monocapa, y se puede estimar la superficie del sólido adsorbente empleando un valor aproximado del área superficial ocupada por una molécula adsorbida. La isoterma BET no es exacta para todas las presiones y ajusta mejor a presiones intermedias ([Levine, 2004](#)).

3.2.6 Termodinámica de la adsorción

Parámetros termodinámicos

Las consideraciones termodinámicas de un proceso de adsorción son necesarias para concluir si el proceso es espontáneo o no. El cambio de energía libre de Gibbs, ΔG^0 , es indicativo de la espontaneidad de una reacción química y será el criterio que usaremos. Se deben considerar los cambios de entalpía (ΔH^0) y de entropía (ΔS^0) para determinar la energía libre de Gibbs del proceso. Las reacciones ocurren espontáneamente a una temperatura dada si ΔG^0 es una cantidad negativa ([Saha & Chowdhury, 2011](#)).

Partiendo de la relación conocida:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{Ec. 3.75}$$

Para que la adsorción sea espontánea ($\Delta G^0 < 0$), es decir, para que ocurra sin una fuente externa de energía la relación termodinámica entre ΔG^0 , ΔH^0 y ΔS^0 sugiere tres posibilidades ([Saha & Chowdhury, 2011](#)):

- (i) ΔH^0 y ΔS^0 son positivos pero el valor del término ($T\Delta S^0$) es mayor que ΔH^0 .
- (ii) ΔH^0 es negativo y ΔS^0 es positivo.
- (iii) ΔH^0 y ΔS^0 son negativos pero el valor de ΔH^0 es mayor que el del término ($T\Delta S^0$).

Un valor negativo de ΔH^0 implica que el fenómeno de adsorción es exotérmico mientras que un valor positivo implica que el proceso de adsorción es endotérmico. El proceso de adsorción en un sistema sólido-líquido es una combinación de dos procesos:

- a) la desorción de las moléculas de disolvente (agua) previamente adsorbidas y,
- b) la adsorción de los adsorbatos de interés.

En un proceso endotérmico, la especie adsorbida tiene que desplazar más de una molécula de agua para su adsorción y esto da como resultado la endotermicidad del proceso de adsorción. Por tanto, ΔH^0 será positivo. En un proceso exotérmico, la energía total absorbida en la ruptura de enlaces es menor que la energía total liberada en la formación de enlaces entre adsorbato y adsorbente, lo que resulta en la liberación de energía extra en forma de calor. Por lo tanto, ΔH^0 será negativo (Saha & Chowdhury, 2011).

Un valor positivo de ΔS^0 refleja la afinidad del adsorbente hacia el adsorbato (favorable termodinámicamente porque aumenta la entropía total del sistema). Además, el valor positivo de ΔS^0 puede sugerir dos situaciones:

- a) el adsorbato al adsorberse pierde configuraciones posibles "ordenándose" sobre la interfase, pero las moléculas de disolvente adsorbidas, que son desplazadas por las especies de adsorbato, ganan más entropía de traslación que la que pierden los iones/moléculas de adsorbato, lo que permite la prevalencia de aleatoriedad en el sistema.
- b) un aumento en la aleatoriedad en la interfase sólido/solución con algunos cambios estructurales en el adsorbato y el adsorbente. Es decir, aumentan los grados de libertad de las especies adsorbidas y por lo tanto aumenta el "desorden" en la interfase (el solvente desplazado no hace aumentar la entropía del sistema sino directamente la especie adsorbida). Estos cambios estructurales pueden ser, por ejemplo, la disociación del adsorbato (razón por la cual aumentan los grados de libertad de las especies adsorbidas). Un ejemplo de esto es la adsorción de H_2 sobre vidrio. El H_2 se adsorbe endotérmicamente sobre vidrio, pero hay un gran aumento de la entropía de traslación que acompaña a la disociación de las moléculas de hidrógeno en átomos que se mueven libremente sobre la superficie. En este caso, el cambio de entropía en el proceso $H_2(g) \rightarrow 2H(\text{vidrio})$ es suficientemente positivo como para anular el pequeño cambio positivo de entalpía (Atkins & De Paula, 2008) y permitiendo que la adsorción sea espontánea, correspondiendo a la situación (i) mencionada previamente.

Un valor negativo de ΔS^0 sugiere que el proceso de adsorción está impulsado por la entalpía. Un valor negativo del cambio de entropía (ΔS^0) también implica una disminución del desorden en la interfase sólido/líquido durante el proceso de adsorción (igual que en la situación a) del ΔS^0 positivo pero el solvente desplazado no hace prevalecer la aleatoriedad del sistema), lo que hace que los iones/moléculas adsorbidas escapen de la fase sólida a la fase líquida. Por lo tanto, la cantidad de adsorbato que se puede adsorber disminuirá (Saha & Chowdhury, 2011).

Energía de activación

La energía de activación es un parámetro importante en un estudio termodinámico, ya que determina la dependencia de la temperatura de la velocidad de reacción. La energía de activación se define como la energía que debe superarse para que se produzca una reacción química. En el proceso de adsorción, se define como la energía que debe superar el ion/molécula de adsorbato para reaccionar/interactuar con los grupos funcionales en la superficie del adsorbente. Es la energía

mínima necesaria para que se produzca una interacción adsorbato-adsorbente específica, aunque el proceso ya sea termodinámicamente posible. La energía de activación de una reacción generalmente se denota por E_a , y se expresa en unidades de kJ mol^{-1} . La energía de activación (E_a) para la adsorción de un ion/molécula de adsorbato sobre una superficie adsorbente en un proceso de adsorción se puede determinar a partir de mediciones experimentales de la constante de velocidad de adsorción a diferentes temperaturas de acuerdo con la ecuación de Arrhenius de la siguiente manera:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Ec. 3.76}$$

donde k es la constante de velocidad de adsorción, A es una constante llamada factor de frecuencia, E_a es la energía de activación ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) y T es la temperatura (K). Graficando $\ln(k)$ en función de $1/T$ y a partir de la pendiente y ordenada, se pueden obtener los valores de E_a y A (Saha & Chowdhury, 2011).

La magnitud de la energía de activación puede dar una idea del tipo de adsorción. En la fisisorción, el equilibrio generalmente se alcanza rápidamente y es fácilmente reversible, porque los requerimientos de energía son pequeños. La energía de activación para la fisisorción no suele ser superior a $4,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, ya que las fuerzas implicadas en la fisisorción son débiles. La quimisorción es específica e involucra fuerzas mucho más fuertes que en la fisisorción. Por lo tanto, la energía de activación para la quimisorción es de la misma magnitud que el calor de las reacciones químicas. Se encuentran dos tipos de quimisorciones, activadas y, con menos frecuencia, no activadas. La **quimisorción activada** significa que la velocidad varía con la temperatura según la energía de activación finita (entre $8,4$ y $83,7 \text{ kJ/mol}$) en la ecuación de Arrhenius (E_a alta). Sin embargo, en algunos sistemas la quimisorción ocurre muy rápidamente, lo que sugiere que la energía de activación es cercana a cero. Esto se denomina **quimisorción no activada** (Saha & Chowdhury, 2011).

Cabe señalar que en algunos casos las velocidades del proceso de adsorción disminuyen al aumentar la temperatura. Los procesos de adsorción que presentan energías de activación negativas son de naturaleza exotérmica y se desarrollan a temperaturas más bajas. Con el aumento de temperatura, aumenta la solubilidad de las especies adsorbidas. En consecuencia, las fuerzas de interacción entre el adsorbato y solvente son mayores que las que se encuentran entre el adsorbato y el adsorbente y como resultado, al adsorbato le resulta más difícil adsorberse (Saha & Chowdhury, 2011). En el caso de gases, si la adsorción es exotérmica y la temperatura aumenta, la cantidad adsorbida a una cierta presión p casi siempre disminuye, de acuerdo al principio de Le Châtelier (Levine, 2004). También se puede ver entendiendo que la temperatura incrementa la energía vibracional de las moléculas de adsorbato que se encuentran adsorbidas a la superficie del adsorbente favoreciendo su retorno al fluido (Martín González, 2019). En caso de que la adsorción fuera endotérmica, la capacidad de adsorción aumentaría con el aumento en la temperatura. No obstante, la mayoría de las aplicaciones de interés tienen lugar a temperatura constante, casi siempre, a temperatura ambiente. Además, en el tratamiento real de agua contaminada, las variaciones de temperatura son tan pequeñas que el efecto de la temperatura no es importante (Martín González, 2019).

3.2.7 Cinética de la adsorción

En un sistema de adsorción, la cinética representa la variación de la concentración del adsorbato en función del tiempo hasta conseguir el equilibrio. Sin embargo, el equilibrio de adsorción no se establece instantáneamente, debido a que la velocidad de adsorción está normalmente limitada por los mecanismos de transporte de masa y por las propiedades del adsorbente y adsorbato. Por tanto, los modelos cinéticos nos permiten dilucidar si el proceso de adsorción es controlado por los mecanismos de transporte de masa o por las reacciones químicas entre adsorbente-adsorbato (Pinedo Flores, 2016).

Existen distintos modelos cinéticos tales como: el modelo cinético de **pseudo-primer orden** propuesto por Lagergren (1898). La ecuación de velocidad de primer orden se ha denominado pseudo-primer orden para distinguir la ecuación cinética basada en la concentración de la solución y la capacidad de adsorción del sólido (Yuh-Shan, 2004). Ho & McKay (1999) desarrollaron el modelo cinético de **pseudo-segundo orden**, el cual supone una adsorción predominantemente química (Pinedo Flores, 2016).

Otro modelo es el **modelo cinético de Elovich** y el **modelo cinético de difusión intraparticular**. El primero es uno de los modelos recurrentes para describir la quimisorción. Supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos, y por ello presentan diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea. Este modelo ha mostrado buenos resultados en la identificación del mecanismo dominante en procesos de adsorción de un soluto en fase líquida empleando un sólido adsorbente (Pinedo Flores, 2016).

La hipótesis en cuanto al mecanismo de difusión intraparticular en el interior de los poros del adsorbente se basa en el transporte del adsorbato a través de la estructura interna de los poros y la adsorción propiamente dicha del adsorbente, donde la etapa limitante de la velocidad puede ser la difusión externa o interna. Para definir eso, se emplea el modelo de difusión intraparticular (Pinedo Flores, 2016).

Las ecuaciones de los modelos pueden consultarse en la tesis de Pinedo Flores (2016).

3.2.8 Caracterización del adsorbente

Entre las propiedades que caracterizan a los adsorbentes se encuentran: densidad, porosidad, área superficial interna, la distribución del tamaño de poros, tamaño de partícula y química superficial.

- **Porosidad de partícula:** como indicador de la estructura interna del adsorbente, ε_p da el valor de la fracción del espacio vacío de una partícula de adsorbente. Por lo tanto, se define como la relación entre el volumen de poros, V_{poro} , y el volumen de la partícula adsorbente, V_A (Tien, 2018; Worch, 2012).

$$\varepsilon_p = \frac{V_{poro}}{V_A} \quad Ec. 3.77$$

- **Densidad de partícula o densidad aparente:** la densidad de partículas, ρ_p , se define como la relación entre la masa de adsorbente, m_A y el volumen de adsorbente, incluidos los poros, V_A .

$$\rho_p = \frac{m_A}{V_A} = \frac{m_A}{V_{poro} + V_{mat}} \quad Ec. 3.78$$

Donde V_{mat} es el volumen del material sólido sin poros. La densidad de partícula puede ser determinada mediante un picnómetro (Worch, 2012).

- **Área superficial interna:** los adsorbentes porosos típicamente tienen áreas superficiales internas que exceden varias veces al área externa. Por lo tanto, casi toda la capacidad de adsorción la proporciona el área superficial interna convirtiéndolo en un parámetro de calidad muy importante de un adsorbente. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el área superficial interna por sí sola no es suficiente para caracterizar o predecir la capacidad de adsorción de un adsorbente, porque está influenciada adicionalmente por otras propiedades del adsorbente (como por ejemplo la distribución de tamaño de poros) y adsorbato.

El método estándar para la determinación del área superficial interna se basa en la adsorción de gas a baja temperatura (típicamente adsorción de nitrógeno a 77 K) y la aplicación posterior de la isoterma BET. Este método se conoce como el método BET, y el área superficial interna determinada por este método a menudo se conoce como el área superficial BET, A_{BET} (Worch, 2012).

- **Distribución de tamaño de poro** (PSD, del inglés *Pore Size Distribution*): es definida por la *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) como la distribución del volumen de poro respecto al tamaño de poro. Los poros de un adsorbente pueden clasificarse atendiendo a diferentes criterios: tamaño, función, accesibilidad y localización (Martín González, 2019).

De acuerdo al tamaño, existen 3 tipos de poro: **macroporos**, **mesoporos** y **microporos**. Los macroporos presentan un tamaño superior a 50 nm, los mesoporos exhiben una dimensión intermedia, entre 2 y 50 nm, mientras que los microporos no superan los 2 nm. A su vez, estos últimos pueden subdividirse en supermicroporos (0.7-2 nm), ultramicroporos (< 0.7 nm) y submicroporos (< 0.4 nm) (Martín González, 2019).

Los macroporos y los mesoporos son principalmente relevantes para la transferencia de masa al interior de las partículas adsorbentes, mientras que el volumen de microporos determina principalmente el tamaño de la superficie interna y por tanto la capacidad adsorbente. Como regla general, el área superficial interna aumenta al aumentar el volumen de microporos. En principio, cuanto mayor sea el volumen de microporos, mayor será la cantidad de adsorbato que se puede adsorber. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que, en el caso de poros muy finos y moléculas de adsorbato grandes, puede haber una limitación del grado de adsorción por exclusión de tamaño (efecto de tamiz molecular). Tal exclusión de tamaño se puede encontrar, por ejemplo, en el caso de la adsorción de materia orgánica natural de alto peso molecular sobre adsorbentes microporosos (Worch, 2012).

Debido a la relevancia del sistema de poros tanto para la cinética como para el equilibrio de adsorción, es interesante obtener información sobre la frecuencia de aparición de diferentes tamaños de poros en el adsorbente considerado. Sin embargo, el análisis de la distribución del tamaño de los poros no es sencillo, y presenta limitaciones, entre ellas:

- Todos los análisis del tamaño de poro se basan en modelos que están sujetos a simplificaciones y validación restringida.
- Dado que la forma de los poros es típicamente irregular, se deben hacer suposiciones simplificadoras con respecto a la geometría de los poros.
- No existe un método único que se pueda utilizar para todos los rangos de tamaños de poros.

Entre los métodos más comunes están: porosimetría de mercurio y la adsorción con gases.

Porosimetría de mercurio: durante la intrusión de mercurio, también conocida como porosimetría de mercurio, el mercurio se inyecta bajo una presión creciente en el sistema de poros. Debido a que el mercurio no moja el material sólido, y también está ausente cualquier otro efecto que pueda permitir la penetración espontánea del sistema de poros, el volumen del espacio poroso lleno de mercurio está directamente relacionado con la presión aplicada. Esta relación se conoce como ecuación de Washburn ([Worch, 2012](#)).

En otras palabras, es una técnica que se basa en la depresión capilar (la depresión del menisco de un líquido contenido en un tubo donde el líquido no moja las paredes del recipiente, como en el caso del mercurio) donde el volumen de mercurio forzado en los poros se monitorea generalmente en un penetrómetro. Lo que ocurre es que, debido a su alta tensión superficial, el mercurio tiende a no mojar la mayoría de las superficies sólidas y debe ser forzado a entrar en un poro. Cuando se fuerza a presión en un poro de radio r y longitud l , la cantidad de trabajo W requerida es proporcional al aumento de la superficie expuesta por el mercurio en la pared del poro. En consecuencia, la distribución del tamaño de los poros se puede medir forzando el mercurio a un sólido poroso, por ejemplo, carbón activado, y midiendo la cantidad penetrante V en función de la presión aplicada. Trazando V como función de r , la curva de distribución del volumen de poros, dV/dr como función de r , se puede obtener mediante diferenciación gráfica ([Faust & Aly, 1998](#)).

El rango de trabajo de la intrusión de mercurio comprende mayormente macroporos y con limitaciones y en equipos modernos puede llegar a los mesoporos. Además, la ecuación de Washburn se desarrolló bajo el supuesto de que los poros tienen forma cilíndrica, lo que no es realista para la mayoría de los adsorbentes utilizados en el tratamiento del agua, en particular para los carbones activados. Aunque los resultados de la porosimetría de mercurio no son por lo tanto absolutamente precisos, este método ha demostrado ser útil para la caracterización de adsorbentes, en particular para la comparación de adsorbentes. Las ecuaciones de trabajo se pueden consultar en la bibliografía de [Worch \(2012\)](#) y [Faust & Aly \(1998\)](#).

Adsorción con gas o vapor: la determinación de las distribuciones del tamaño de poro en el rango de los mesoporos y microporos se realiza mediante mediciones de adsorción de gas o vapor. Se basa en dos teorías: la adsorción de gas en los mesoporos a presiones relativas medias y altas está dominada por la **condensación capilar** mientras que la adsorción de gases y vapores en microporos se puede explicar mediante la **teoría del llenado de volumen de microporos** (TVFM, del inglés *theory of volume filling of micropores*) y la ecuación de la isoterma Dubinin-Radushkevich ([Worch, 2012](#)). No entraremos en detalle en estas teorías, y por más información puede consultarse la bibliografía de [Bansal & Goyal \(2005\)](#).

De forma resumida, la adsorción por condensación es la llamada condensación capilar. La teoría postula que, además de la formación de capas, el gas o vapor adsorbido se condensa en los pequeños poros capilares del adsorbente como resultado de la disminución de la presión de vapor provocada por los efectos de la tensión superficial. La causa de esta disminución de la presión de vapor radica en una disminución de la energía libre de las moléculas de adsorbato en los poros capilares finos. La condensación capilar la describe la ecuación de Kelvin ([Bansal & Goyal, 2005](#)).

La condensación capilar es la razón por la cual la isoterma BET pierde su validez a presiones relativas altas, porque junto con la adsorción física también tiene lugar la adsorción por condensación. A presiones relativas más bajas, la ecuación BET no suele ser válida porque la influencia de la heterogeneidad superficial de la superficie se vuelve significativa.

Por otro lado, la teoría TVFM proporciona una descripción satisfactoria de las formas de isotermas de adsorción en las que la adsorción tiene lugar principalmente en microporos. Se basa en el supuesto de que la ecuación de adsorción característica que expresa el grado de llenado de los microporos (es decir, el volumen de llenado de los microporos) es una función del trabajo diferencial molar de adsorción. El proceso de adsorción en este caso implica fuerzas de dispersión como componente principal en las interacciones adsorbato-adsorbente (Bansal & Goyal, (2005).

Las ecuaciones utilizadas en ambos casos relacionan la presión relativa con el radio de los poros y, dado que, el volumen correspondiente de los poros llenos está disponible a partir de la isoterma, la distribución del tamaño de los poros se puede derivar de la misma manera que para la porosimetría de mercurio. En la mayoría de los casos, se utiliza nitrógeno como adsorbato y la medición de la isoterma se realiza en las mismas condiciones que para la determinación del área superficial (77 K). Alternativamente, el argón se puede utilizar a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) o del argón líquido (87 K) (Worch, 2012).

Además de los métodos convencionales ya discutidos, en los últimos años se han desarrollado nuevos enfoques que se basan en el tratamiento microscópico de los fenómenos de adsorción a nivel molecular mediante la mecánica estadística. Métodos como la teoría funcional de la densidad (DFT, del inglés *density functional theory*) o los métodos de simulación de Monte Carlo (MC) proporcionan modelos microscópicos de adsorción (Worch, 2012).

- **Tamaño de partícula:** en sólidos no porosos, cuanto menor es el tamaño de partícula, mayor capacidad de adsorción, ya que aumenta el área superficial disponible para la adsorción. Sin embargo, para materiales altamente porosos, como el carbón activado (del cual se hablará en la sección siguiente), la mayor parte del área disponible para la adsorción reside en la estructura porosa interna. En este caso, se espera que, para adsorbatos con reducido tamaño molecular, capaz de acceder a la mayoría de los microporos, como puede ser el fenol (con un área por molécula de aproximadamente 52 \AA^2) la capacidad de adsorción sea independiente del tamaño de partícula. En cambio, para adsorbatos con mayor tamaño molecular, como el ácido bencensulfónico (el área por molécula varía entre 100 y 280 \AA^2), la capacidad de adsorción será mayor cuanto más pequeño sea el tamaño de partícula, ya que aumenta el área superficial disponible (las moléculas no pueden acceder a la porosidad interna, y quedan retenidas en la superficie externa) (Martín González, 2019; Faust & Aly, 1998).

Dentro de las diferentes técnicas para medir el tamaño de partículas está el análisis por tamizado, adecuado para el análisis de partículas que se encuentren en el rango de 125 mm a $20 \mu\text{m}$. La muestra de partículas es tamizada en una torre de tamices con mallas de distinto diámetro que siguen una progresión geométrica y se encuentran estandarizados. Las mallas que poseen los tamices pueden ser especificadas por el número de aperturas por pulgada lineal (Mesh) dado por el ancho de los alambres de la malla. Cuanto más grande es el "Mesh" menor la apertura (Piña y Bucalá, 2013). De esta manera, una partícula 30/60 Mesh es una partícula que pasó por el tamiz de 30 pero no por el de 60 Mesh dando un intervalo en μm correspondiente a 600-250 μm (Curso Métodos de Separación I, 2019).

- **Química superficial:** la presencia de grupos funcionales superficiales puede condicionar el proceso de adsorción. Los más frecuentes son los grupos oxigenados, los cuales pueden presentar carácter ácido o básico (Martín González, 2019).

3.2.9 Factores que influyen en el proceso de adsorción

Además de las características propias del adsorbente, las propiedades del adsorbato, otros factores del sistema (pH del medio, temperatura, tiempo de contacto, velocidad de agitación, presencia de otras sustancias, naturaleza del disolvente, fuerza iónica del medio, entre otras) también influyen en el proceso de adsorción (Martín González, 2019).

Relacionados con el adsorbato

En cuanto a las propiedades del adsorbato, la **solubilidad** es una de las propiedades más importantes. Una elevada solubilidad del adsorbato en el medio en el cual se halla inmerso implica fuertes interacciones adsorbato-disolvente, lo cual dificulta el proceso de adsorción, pues hay que superar interacciones para que la adsorción tenga lugar.

En el caso de sustancias orgánicas (como lo son los tintes), inmersas en fase acuosa, la solubilidad puede disminuir, y por tanto la adsorción podría aumentar, de la siguiente manera:

- De acuerdo con la *regla de Traube*, para moléculas de una misma serie homóloga, la adsorción se ve favorecida conforme mayor es la longitud de la cadena, puesto que se incrementa su hidrofobicidad y se reduce su solubilidad. Lógicamente, la regla anterior presenta un límite ya que, si la molécula es demasiado grande, será inaccesible a las porosidades.
- Los grupos funcionales en la molécula de adsorbato disminuyen el carácter polar de la misma de acuerdo con el siguiente orden (polaridad decreciente): $-\text{COOH} > -\text{OH} > -\text{C}=\text{O} > -\text{C}-\text{O}-\text{C}$, disminuyendo su solubilidad en fase acuosa, mejorando su adsorción en adsorbentes hidrofóbicos (no siempre una baja solubilidad implica una elevada capacidad de adsorción).

Otro aspecto a tener en cuenta es **el grado de ramificación** del adsorbato. De acuerdo con Faust & Aly (1998), cuanto menor sea el grado de ramificación, la adsorción se verá favorecida. Según estos autores, la ramificación implica una modificación de la geometría de la molécula, que gana esfericidad, disminuyendo el área para interactuar con el adsorbente (Martín González, 2019).

Factores fisicoquímicos del sistema

- **pH:** la influencia depende de la naturaleza del sistema. El pH afecta a la disociación del adsorbato (si es un electrolito) y a la carga superficial del adsorbente.

El pK_a controla la disociación o ionización del adsorbato si este es un electrolito. El pK_a se define como el valor de pH al cual el electrolito se disocia dando lugar a una concentración igualitaria de sus formas disociada y no disociada. En el caso de adsorbatos de naturaleza ácida débil, en el rango $\text{pH} < \text{pK}_a - 2$, la disolución contendrá, prácticamente, totalidad de moléculas en su forma neutra, mientras que en el rango de $\text{pH} > \text{pK}_a + 2$, el adsorbato existirá, casi exclusivamente, en su versión aniónica. En el rango intermedio, $\text{pK}_a - 2 < \text{pH} < \text{pK}_a + 2$, la disolución contendrá ambas especies. En el caso de adsorbatos con comportamiento de base débil, en el intervalo $\text{pH} < \text{pK}_a - 2$, la fase fluida contendrá, prácticamente, totalidad de moléculas en su forma catiónica, mientras que en el intervalo $\text{pH} > \text{pK}_a + 2$, el adsorbato se hallará, casi por completo, en su forma neutra, coexistiendo ambas especies en la región de pH intermedia.

Podemos pensar dos situaciones: una en la cual la superficie del adsorbente no tiene grupos funcionales ionizables y se mantiene neutra y otra donde se debe tener en cuenta su carga superficial. Si analizamos la primer situación con adsorbatos con comportamiento ácido-base,

se podría pensar que en su forma ionizada los adsorbatos se adsorberían menos debido a la repulsión electrostática de cargas entre moléculas adyacentes adsorbidas. Por consiguiente, las moléculas retenidas no se pueden organizar muy densamente en la superficie del sólido, lo que afecta a la extensión de la adsorción. Por el contrario, cuando la especie no se halla ionizada, no se dan este tipo de repulsiones entre moléculas vecinas, y la densidad de empaque puede ser mayor, lo que favorece el desarrollo de la adsorción.

En el caso donde se deba tener en cuenta la carga superficial del adsorbente se pueden presentar varias situaciones y para eso se define el denominado punto de carga cero (pH_{ZPC}) como el valor de pH al cual las cargas positivas y negativas se igualan, y la carga superficial neta del adsorbente es neutra. Entonces, si el adsorbente presenta grupos funcionales que pueden estar protonados o desprotonados de manera que, la carga superficial neta de los adsorbentes queda positiva a bajos valores de pH y negativa a elevados valores de pH, los escenarios posibles son los mostrados en la **Tabla 3.5**.

Tabla 3.5: Diferentes escenarios posibles en la adsorción de las formas ionizadas de ácidos y bases débiles en función del pH del medio (Martín González, 2019).

Naturaleza del adsorbato	Posición relativa del pH_{ZPC} y del pK_a	Rango de pH de la disolución	Carga		
			Carga predominante del adsorbato	carga predominante de la superficie del adsorbente	Interacción electrostática resultante
Ácida débil	$pH_{ZPC} < pK_a$	$pH > pK_a$	-	-	Repulsión
		$pK_a < pH < pH_{ZPC}$	-	+	Atracción
Básica débil	$pH_{ZPC} > pK_a$	$pH > pH_{ZPC}$	-	-	Repulsión
		$pH < pK_a$	+	+	Repulsión
		$pH_{ZPC} < pH < pK_a$	+	-	Atracción
		$pH < pH_{ZPC}$	+	+	Repulsión

Atendiendo a la tabla anterior, la adsorción máxima de las formas ionizadas solo puede tener lugar bajo condiciones específicas, en concreto: $pK_a < pH < pH_{ZPC}$ para ácidos débiles y $pH_{ZPC} < pH < pK_a$ para bases débiles. Si el adsorbato se encuentra en forma neutra, la carga superficial neta del adsorbente no le afectará; en caso contrario, puede experimentar atracción o repulsión electrostática (Martín González, 2019).

- **Temperatura:** la dependencia ya fue explicada en el apartado de la termodinámica de la adsorción.
- **Presencia de otras sustancias:** la presencia de otras sustancias susceptibles de adsorción en el medio puede producir efectos diversos. Cuando están en una solución varias sustancias adsorbibles, estas se disputan la superficie del adsorbente, lo que se conoce como **adsorción competitiva**. Este tipo de adsorción depende de las interacciones adsorbente-adsorbato, de la interacción entre los adsorbatos, de la porosidad del adsorbente y de la heterogeneidad de

su superficie. Lo habitual, es que la existencia de otras sustancias en el medio produzca una disminución de la capacidad de adsorción de cada una de ellas respecto a cuando se encuentran de forma individual en la disolución. En fase acuosa, este grado de reducción es dependiente de la afinidad de los adsorbatos por el adsorbente, de la concentración relativa de los adsorbatos, de sus tamaños moleculares y de las posibles interacciones. No obstante, es preciso indicar que, en algunos casos, se observa un incremento de la capacidad de adsorción cuando varios solutos son adsorbidos simultáneamente, lo que recibe el nombre de **coadsorción**. Asimismo, la presencia de ciertas sales puede mejorar la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos respecto al mismo escenario exento de sal.

En el tratamiento de agua, es frecuente la existencia de distintas sustancias, como la Materia Orgánica Natural (NOM). La NOM es una mezcla compleja de compuestos que incluyen desde ácidos hidrofílicos pequeños, proteínas, aminoácidos a ácidos fúlvicos y húmicos. La NOM compite por los centros de adsorción del carbón activado con compuestos de tamaño pequeño y de reducida masa molecular (Martín González, 2019).

- **Fuerza iónica:** la influencia de la fuerza iónica en el proceso de adsorción es importante debido a la existencia de iones en los efluentes industriales que se buscan tratar. La fuerza iónica es definida de diferentes maneras, pero, en definitiva, es una medida de la concentración de iones en disolución. El reciente *review* de Zhang et al. (2019) ofrece un análisis exhaustivo del efecto de este factor en la eliminación por adsorción de contaminantes desde fase acuosa. De acuerdo con dicho trabajo, el efecto de la fuerza iónica parece ser complejo, porque afecta tanto a la cinética de adsorción como a la termodinámica del proceso, al modificar características del adsorbato y del adsorbente, y las interacciones entre ambos, como se esquematiza en la **Figura 3.11** (Martín González, 2019).

En cuanto a los sitios de adsorción, la presencia de iones puede inducir la aglomeración de las partículas de adsorbente en el medio fluido, reduciendo el área superficial disponible para el adsorbato, lo que perjudica la adsorción. Asimismo, algunos cationes divalentes o polivalentes actúan como puentes entre la superficie del adsorbente con carga negativa y la molécula de adsorbato con la misma carga, permitiendo su adsorción, como muestra la **Figura 3.12**.

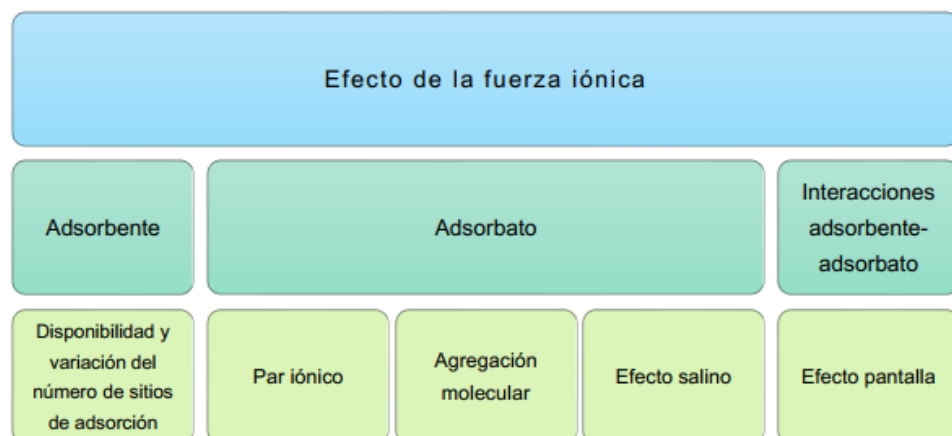


Figura 3.11: Influencia de la fuerza iónica en el proceso de adsorción de contaminantes inmersos en fase acuosa (Martín González, 2019).

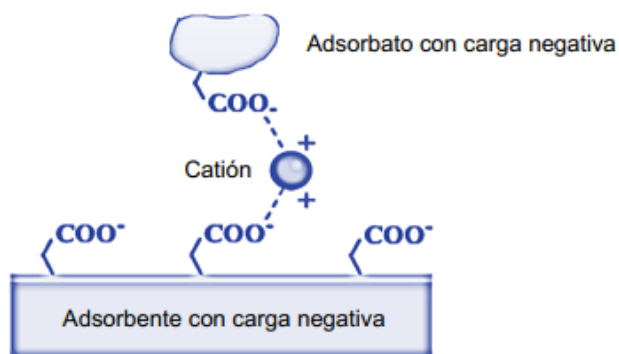


Figura 3.12: Puente catiónico que permite la adsorción de adsorbatos con carga negativa sobre adsorbentes con la misma carga (Martín González, 2019).

En el caso de adsorbatos de naturaleza inorgánica pueden formar **pares iónicos**²⁵ con los iones del medio. Por lo general, los adsorbatos que participan en dichos pares iónicos presentan inferiores coeficientes de actividad en comparación con los que no se encuentran asociados de esta manera, lo que resulta desfavorable para la adsorción. Incluso aunque no se lleguen a establecer pares iónicos, las fuertes interacciones electrostáticas protagonizadas por los iones en la disolución pueden afectar a los coeficientes de actividad de los adsorbatos, influyendo en su adsorción.

Para adsorbatos de naturaleza orgánica, el incremento de la fuerza iónica puede afectar a su conformación molecular en fase acuosa. Así, en el caso de sustancias húmicas y ácidos fúlvicos, se ha observado un aumento del grado de enrollamiento y la formación de estructuras más compactas con el incremento de la fuerza iónica, lo que conlleva un aumento de la capacidad de adsorción, puesto que un mayor número de moléculas puede ocupar la misma superficie de adsorbente.

El cambio de la solubilidad de un adsorbato no electrolito en fase acuosa como resultado de la incorporación de un electrolito al medio es conocido como **efecto salino** o del inglés *salting effect*. Si la solubilidad se ve beneficiada al aumentar la fuerza iónica es denotado como *salting-in effect*; de lo contrario, si se ve mermada, es denominado *salting-out effect* (o precipitación salina).

La fuerza iónica también influye en las interacciones adsorbato-adsorbente. En este sentido, si se tiene un adsorbato y un adsorbente con la misma carga (repulsión electrostática), el aumento de la fuerza iónica favorecerá la adsorción del adsorbato, debido al **efecto de apantallamiento de carga** que generan las especies iónicas presentes en el medio. Por el mismo principio, si existe atracción electrostática entre el adsorbato y el adsorbente, una mayor fuerza iónica perjudicará el proceso de adsorción (Martín González, 2019).

- **Tiempo de contacto:** el tiempo de contacto también influye en la adsorción. En sistemas de adsorción discontinuos o batch, el perfil cinético, el cual muestra la evolución de la concentración de adsorbato remanente en la fase líquida o la capacidad de adsorción con el tiempo, exhibe, por lo general, 2 tramos bien diferenciados: un tramo inicial caracterizado por una fuerte pendiente y un último tramo con comportamiento asintótico. El primer tramo se debe a una rápida adsorción inicial, pues, a cortos tiempos de contacto, los centros de

²⁵ Un **par iónico** consiste en un ion positivo y un ion negativo unidos temporalmente por la fuerza de atracción electrostática entre ellos.

adsorción del adsorbente se encuentran disponibles, y las moléculas de adsorbato pueden adsorberse con rapidez. Sin embargo, a medida que el tiempo de contacto avanza, los centros de adsorción libres van en detrimento, por lo que la adsorción se ralentiza, hasta llegar a un punto en que la prolongación del tiempo no produce una mejora en la retención del adsorbato, la cual se estabiliza. [Harrache et al. \(2018\)](#) explican que en la fase inicial el adsorbato es principalmente retenido en la superficie externa del adsorbente, lo que hace la adsorción más directa y rápida; sin embargo, cuando la superficie externa se satura, las moléculas de adsorbato tienen que acceder al interior de los poros y adsorberse en la superficie interna, proceso que requiere un mayor tiempo de contacto ([Martín González, 2019](#)).

Después de un determinado tiempo de contacto se llega al equilibrio. Donde la cantidad adsorbida desde la disolución sobre la superficie del adsorbente es igual a la cantidad que se desorbe desde ésta hacia la disolución, sin producirse un aumento de la cantidad retenida. El proceso de adsorción comprende diferentes etapas: transferencia de materia desde el seno de la fase fluida a la superficie de la partícula de adsorbente a través de la capa límite, adsorción en la superficie del adsorbente y difusión dentro de los poros. En función de cuál de estas etapas sea la etapa limitante de la velocidad, del grosor de la capa límite y de la velocidad de difusión, el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio será diferente. Lógicamente, un tiempo de contacto reducido para llegar a la situación de equilibrio es lo ideal, desde el punto de vista económico, en la aplicación industrial de esta técnica de separación ([Martín González, 2019](#)).

- Otros factores influyentes pueden consultarse en la tesis doctoral de [Martín González \(2019\)](#) y la correspondiente bibliografía que cita.

3.2.10 Materiales adsorbentes

Los adsorbentes utilizados para el tratamiento de efluentes son de origen natural o el resultado de un proceso de producción y/o activación industrial. Además, en las últimas décadas, se puede observar un interés creciente en el uso de residuos y subproductos como adsorbentes alternativos de bajo costo (LCAs, del inglés *low-cost adsorbents*). Por lo tanto, los materiales adsorbentes se podrían clasificar en tres categorías:

1. Adsorbentes naturales típicos.
2. Adsorbentes industriales (o *engineered adsorbents*).
3. Adsorbentes alternativos de bajo costo (LCAs).

Los adsorbentes naturales típicos son minerales arcillosos, zeolitas naturales, óxidos o biopolímeros.

Los adsorbentes industriales pueden ser clasificados en: carbón activado, adsorbentes oxídicos, adsorbentes poliméricos y zeolitas sintéticas ([Worch, 2012](#)).

Los adsorbentes alternativos de bajo costo suelen ser residuos o subproductos de diversa procedencia y, por lo general, sus propiedades están sujetas a cierta variabilidad debido a su naturaleza. Su principal ventaja es su reducido precio ([Martín González, 2019](#)). Pueden ser usados como precursores para el desarrollo de carbón activado reduciendo así el costo de fabricación (sección 3.4).

Los adsorbentes industriales se sintetizan bajo estrictos controles de calidad, lo que les permite presentar unas características prácticamente invariables. Su comportamiento en la adsorción de una

amplia variedad de sustancias es conocido y, ante una aplicación específica, es posible escoger entre uno u otro adsorbente, siguiendo las recomendaciones de los fabricantes y teniendo en cuenta la información proporcionada por los estudios científicos. Como desventaja frente a los otros adsorbentes naturales y alternativos de bajo costo es por supuesto un precio más elevado (Martín González, 2019).

La **Figura 3.13** muestra la clasificación propuesta por De Haan & Bosch (2013) para los adsorbentes industriales.

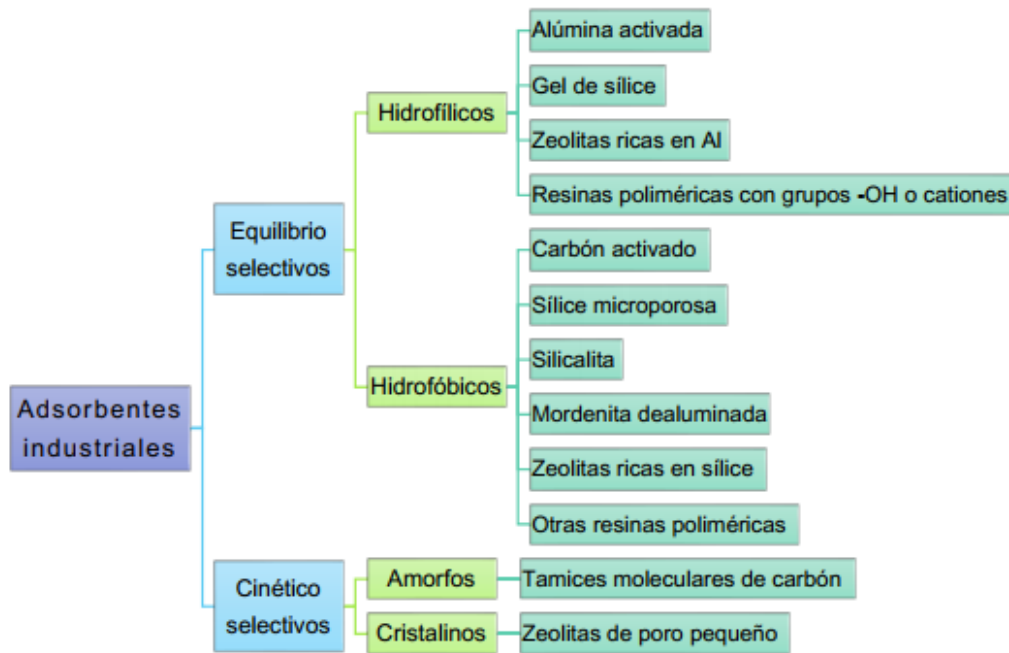


Figura 3.13: Clasificación de De Haan & Bosch para los adsorbentes industriales. Fuente: Martín González (2019).

Dentro de los adsorbentes industriales los **carbones activados** son los adsorbentes más utilizados en el tratamiento de efluentes y serán discutidos con más detalle en la sección 3.4. Los adsorbentes poliméricos fabricados por copolimerización de monómeros no polares o débilmente polares muestran propiedades de adsorción comparables a las de los carbones activados, pero los altos costos de material y la costosa regeneración han impedido una aplicación más amplia hasta la fecha. Los óxidos y las zeolitas son adsorbentes con propiedades superficiales hidrofílicas más fuertes. La eliminación de compuestos polares, en particular iónicos, es por tanto su campo de aplicación preferido (Worch, 2012). Para una descripción de cada sistema adsorbente puede consultarse la bibliografía de Worch (2012) y la tesis doctoral de Martín González (2019).

3.3 Uso de polielectrolitos en el tratamiento de efluentes

3.3.1 Polielectrolitos: definición y clasificación

Un **polielectrolito** se define como un polímero compuesto por macromoléculas en las que una parte sustancial de las unidades constitucionales repetitivas contiene grupos ionizables. La IUPAC además distingue el término “polímero iónico” definiéndolo como un polímero compuesto por macromoléculas que contienen grupos iónicos o ionizables, o ambos, independientemente de su naturaleza, contenido y ubicación (Hess et al., 2006). Es decir, un polielectrolito es un polímero iónico.

Los polielectrolitos pueden clasificarse de acuerdo a su naturaleza iónica en polielectrolitos catiónicos (también denominados policationes) y aniónicos (también denominados polianiones). También existen los llamados polianfolitos y son aquellos polielectrolitos que dentro de una misma cadena polimérica contienen grupos aniónicos y catiónicos (Caldera Villalobos, 2019). Es decir, que sean policationes, polianiones o polianfolitos, depende de los grupos funcionales que poseen. Con el uso de los términos policación y polianión debe tenerse en cuenta que si bien todo polielectrolito catiónico es un policación no todo policación es un polielectrolito catiónico, simplemente porque puede tratarse de una molécula que no es un polímero. Lo mismo aplica para los polianiones y polielectrolitos aniónicos.

De acuerdo a su origen, los polielectrolitos pueden clasificarse como naturales, sintéticos y semisintéticos (o químicamente modificados), pero en este trabajo nos vamos a enfocar únicamente en los naturales (catiónicos y aniónicos).

3.3.2 Polielectrolitos naturales: ejemplos

Dentro de los polielectrolitos catiónicos naturales, el único presente es el quitosano el cual ya fue detallado en la sección 2.4. El mismo presenta grupos amino ionizables los cuales al protonarse en condiciones ácidas le confieren su carácter catiónico.

Con respecto a los polielectrolitos aniónicos naturales, existe una mayor variedad. Los más usados son el alginato y la pectina, ya descritos en la sección 2.4 y 2.5 respectivamente. Otro ejemplo es el carragenano. Los carragenanos corresponden al nombre genérico para una familia de polisacáridos sulfatados extraídos de ciertas especies de algas rojas (*Rhodophita*) (Woitovich Valetti, 2015). Están constituidos por monómeros de galactosa y caracterizados por la presencia de grupos sulfatos que les confieren un fuerte carácter ácido, muy utilizados en el campo farmacéutico. Las tres formas disponibles comercialmente, *iota*, *kappa* y *lambda*, se diferencian por el grado de esterificación con sulfato siendo este mayor para la forma lambda (De Robertis et al., 2015).

3.3.3 Aplicaciones

Debido a sus propiedades en solución y de superficie, los polielectrolitos poseen una gama de aplicaciones muy diversa. Entre ellas se encuentran las membranas de conducción protónica, membranas para ultrafiltración de iones, adsorción de colorantes y la estabilización de nanoestructuras (Caldera Villalobos, 2019).

La aplicación de interés en el desarrollo del presente trabajo es en el tratamiento de efluentes para la remoción de colorantes textiles. Esto se debe, en parte, a sus propiedades coagulantes y floculantes que serán descritas a continuación (Bolto & Gregory, 2007) y por las cuales, los polielectrolitos naturales, se consideran una fuente alternativa con un gran potencial, debido a que,

también, son biodegradables en comparación con coagulantes inorgánicos y polímeros sintéticos (Bravo Gallardo, 2015). Además, el campo electrostático generado en torno a las cadenas de polielectrolitos resulta en la atracción de una gran variedad de moléculas orgánicas (como pueden ser los tintes) e inorgánicas (Caldera Villalobos, 2019). Esto hace que los polielectrolitos naturales puedan utilizarse como bioadsorbentes, constituyendo una alternativa a los adsorbentes convencionales.

3.3.4 Mecanismo de coagulación-floculación en polielectrolitos

Las aguas residuales contienen sustancias tanto disueltas como en suspensión, ambas pueden ser orgánicas e inorgánicas. La materia en suspensión puede tener un tamaño y densidad tal que puede eliminarse del agua por simple sedimentación, pero algunas partículas son de un tamaño tan pequeño y tienen una carga eléctrica superficial, que las hace repelerse continuamente, impidiendo su aglomeración y la formación de una partícula más pesada para poder así sedimentar. La carga eléctrica del mismo signo de las partículas coloidales origina una repulsión entre ellas, impidiendo así su unión y separación del líquido, de aquí la necesidad de adicionar un electrolito o polielectrolito que neutralice la carga eléctrica de las mismas para eliminarlas por decantación (Lorenzo-Acosta, 2006).

La **coagulación** es la desestabilización de las partículas coloidales causadas por la adición de un reactivo químico (coagulante) que, por diversos mecanismos, hace que las partículas tiendan a unirse entre sí. La **floculación** es la aglomeración de partículas desestabilizadas en microfloculos y después en floculos más grandes que tienden a depositarse en el fondo de los recipientes construidos para este fin, denominados decantadores. Como el proceso de floculación es precedido por el de coagulación, suele hablarse de procesos de coagulación-floculación (Pérez de la Cruz & Urrea Mallebrera, 2015).

Los floculantes (o coadyuvantes de coagulación) son productos que favorecen el proceso de formación del floculo, actuando de puente o unión para atrapar las partículas en suspensión. La diferencia básica entre coagulante y floculante reside en que el coagulante anula las fuerzas repulsivas entre las partículas coloidales, iniciando la formación de microfloculos, en cambio el floculante engloba estos microfloculos aumentando su tamaño y densidad de modo que sedimenten más fácil y rápidamente (Pérez de la Cruz & Urrea Mallebrera, 2015). Los polielectrolitos pueden actuar simultáneamente como coagulantes y floculantes.

Los mecanismos de coagulación-floculación de partículas por polímeros y específicamente de polielectrolitos se pueden describir bajo los siguientes fenómenos:

- Neutralización de carga y potencial Zeta.
- Efecto de "Parche electrostático".
- Puente de polímero.

Estos efectos dependen de manera crucial de la **adsorción de polielectrolitos** en la superficie de las partículas por lo que resulta necesario hablar primero sobre este proceso. También dependen del **PM (peso molecular)** y de la **CD** (del inglés *charge density* o **densidad de carga**) del polielectrolito, dos parámetros de importancia.

La CD se puede expresar en términos de porcentaje molar de grupos cargados o como miliequivalentes por gramo (meq/g). Para grupos iónicos débiles, la CD real depende de la fracción de grupos que están ionizados y, por lo tanto, del pH de la solución. En términos generales, los

valores de CD de polielectrolitos se consideran bajos, medios o altos si el % molar de los grupos iónicos son aproximadamente: 10%, 25% y 50-100%, respectivamente (Bolto & Gregory, 2007).

3.3.4.1 Adsorción de polielectrolitos

Si existe alguna afinidad entre los segmentos de polímero y la superficie de una partícula, entonces puede ocurrir la adsorción de cadenas de polímero. La afinidad de adsorción debe ser suficiente para compensar la pérdida de entropía asociada con la adsorción de polímero, ya que una cadena adsorbida tendrá una configuración más restringida que la que tiene en solución libre (Bolto & Gregory, 2007).

La configuración que el polímero adopta en solución acuosa se denomina del inglés *random coil* o "ovillo estadístico". Para polímeros de PM muy alto, el tamaño de la espiral es típicamente del orden de 100 nm, siendo el tamaño proporcional a la raíz cuadrada del PM. Si una cadena de polímero estuviera completamente estirada, la distancia de un extremo a otro podría ser de hasta 10 μm o más, pero esta es una disposición muy poco probable. La *random coil* representa la configuración más probable. La extensión de la *random coil* depende de la interacción entre los segmentos de polímero. Si hay una repulsión apreciable entre los segmentos, entonces la espiral se expande un poco. Los ejemplos más obvios son los polielectrolitos, donde se cargan los segmentos. En este caso, el "ovillo estadístico" de polímero se puede expandir significativamente y hay importantes efectos de fuerza iónica. A una fuerza iónica bastante alta, la repulsión entre los segmentos cargados es "apantallada" por iones en solución, por lo que la expansión del "ovillo estadístico" no es tan grande. A medida que se reduce la concentración de sal, la repulsión se vuelve más significativa y el polímero adopta una configuración más expandida. Este concepto se ilustra en la **Figura 3.14** (Bolto & Gregory, 2007).

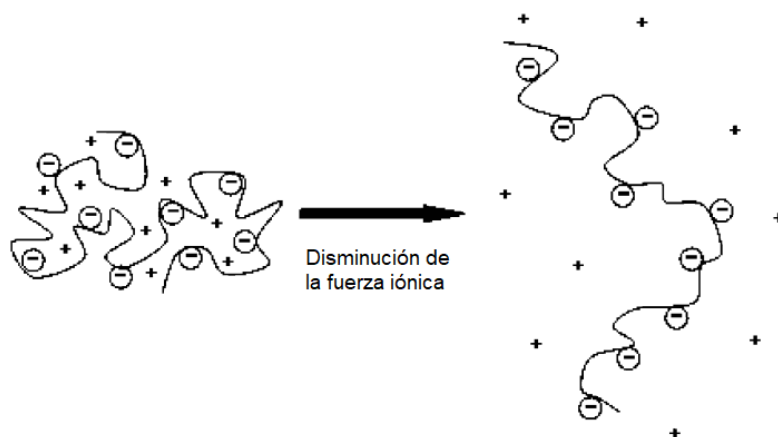


Figura 3.14: Ilustración que muestra la expansión de una cadena de polielectrolito con la disminución de la fuerza iónica (adaptado de Bolto & Gregory, 2007).

En realidad, no es necesario que la afinidad entre un segmento de polímero y un sitio de superficie sea grande, ya que existen muchos puntos de unión. Para una cadena de polímero larga, la posibilidad de que todos los segmentos adheridos se desprendan simultáneamente es muy remota. Por esta razón, a menudo se considera que la adsorción de polímeros es irreversible. La configuración de una cadena de polímero adsorbida puede ser muy diferente de la de la espiral aleatoria en solución. En la **Figura 3.15** se muestra un modelo ampliamente aceptado de una cadena de polímero adsorbida. En este modelo, se asumen tres categorías distintas de segmentos:

- Segmento adsorbido a la superficie.
- Segmento proyectándose en la solución como “colas”.
- Segmento en forma de bucle, entre los segmentos adsorbidos a la superficie.

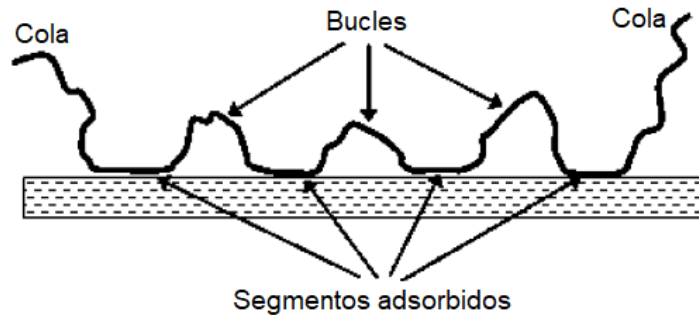


Figura 3.15: Modelo de una cadena de polímero adsorbida (adaptado de Bolto & Gregory, 2007).

Debe destacarse que esta es una disposición de equilibrio, que puede llevar algún tiempo de lograr después del primer contacto del polímero con la superficie. Este es un factor muy importante en la cinética de floculación de los polímeros.

La extensión de las colas y bucles y, por tanto, el espesor efectivo de la capa de polímero adsorbida, depende en gran medida de la interacción de los segmentos de polímero con el disolvente (agua) y con la superficie. Generalmente, si las interacciones con la superficie son bastante débiles, los segmentos de la cadena adsorbida se extienden más hacia la solución. Con los polielectrolitos, puede haber importantes efectos de fuerza iónica.

Si bien hay varios tipos posibles de interacción de adsorción, para el caso de los polielectrolitos la interacción predominante será la electrostática. Los polielectrolitos con una carga opuesta a la de la superficie (por ejemplo, polielectrolitos catiónicos en superficies negativas) casi siempre se adsorben fuertemente, simplemente debido a la atracción entre grupos iónicos con carga opuesta. Incluso para PM bastante bajos, la adsorción de polielectrolitos puede ser esencialmente completa, al menos hasta el punto en que la carga de la superficie se ha neutralizado. Por lo general, se encuentra que los polielectrolitos se adsorben en una configuración de equilibrio bastante plana, sin bucles ni colas extensas, especialmente para polímeros de alta CD. Nuevamente, los efectos de la fuerza iónica en algunos casos puede ser importante.

Otra interacción que se puede dar con polielectrolitos es la de “puente catiónico”. Si hay una concentración suficiente de iones metálicos divalentes, como Ca^{2+} , éstos puedan actuar como "puentes" entre los grupos aniónicos del polímero y los sitios negativos de la superficie permitiendo que polielectrolitos aniónicos puedan adsorberse en superficies cargadas negativamente, a pesar de la repulsión electrostática (este efecto ya se describió en la sección 3.2).

Aunque la adsorción de polímeros es esencialmente irreversible en muchos casos, hay ejemplos en los que puede producirse la desorción de cadenas de polímero. Por ejemplo, con un rango de PM, las moléculas pequeñas pueden adsorberse primero (debido a su difusión más rápida) y luego ser desplazadas gradualmente por material de PM más alto (Bolto & Gregory, 2007).

3.3.4.2 Neutralización de carga y potencial Zeta

En muchos casos prácticos, las partículas están cargadas negativamente y se encuentra que los polielectrolitos catiónicos son los floculantes más eficaces. Es bien sabido que la interacción electrostática produce una fuerte adsorción en estos sistemas y que puede producirse la neutralización de la superficie de la partícula e incluso la inversión de carga. Por lo tanto, existe la posibilidad de que la floculación se produzca simplemente como resultado de la reducción de la carga superficial de las partículas y, por tanto, de una menor repulsión eléctrica entre ellas.

En muchos estudios se ha encontrado que la floculación óptima ocurre en dosis de polielectrolito alrededor de la necesaria para neutralizar la carga de partículas, o para dar un **potencial Zeta** cercano a cero. También se ha encontrado que los polielectrolitos de alta CD son más efectivos, simplemente porque, para una dosis dada, entregan más carga a la superficie de la partícula. Dado que los polímeros con alta CD tienden a adsorberse en una configuración bastante plana, hay pocas oportunidades para las interacciones de puente polimérico (Bolto & Gregory, 2007).

Para hablar del **potencial Zeta** es necesario hablar primero de la teoría de la estabilidad de coloides, conocida como la **teoría de la doble capa eléctrica**, que debe su nombre por cómo se modela la superficie intermedia entre la partícula coloidal y el seno del líquido.

Parte de la base de que las cargas superficiales de la partícula coloidal atraen iones de carga opuesta, estableciéndose un estado de carga neutra entre la partícula y su alrededor inmediato. En esta zona de carga neutra, el continuo movimiento de las moléculas de agua impone la existencia de una capa difusa de cargas eléctricas que se extienden hacia el seno de la solución (Pérez de la Cruz & Urrea Mallebrera, 2015).

Se definen así varias zonas (Figura 3.16):

- **Capa superficial del coloide** (de carga negativa para la descripción de este ejemplo), donde existe un potencial eléctrico denominado Potencial de *Nernst*.
- **Capa de Stern**, constituida por contraiones de carga opuesta a la carga de la superficie y atraídos y unidos fuertemente a ella por la fuerza electrostática. El potencial eléctrico se denomina potencial de *Stern*.
- **Capa difusa de Gouy-Chapman**, compuesta por una película del medio de dispersión (disolvente) adyacente a la partícula. La capa difusa contiene iones móviles con una mayor concentración de contraiones que todavía se ven afectados por la fuerza electrostática de la partícula cargada (Park & Seo, 2011). Es decir, otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern, así como otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una capa difusa de contraiones, éstos tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contraiones en el seno de la solución (Yoval et al., 2013). En forma similar, aunque opuesta, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos, ya que tienen la misma carga que el coloide. Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse del coloide, mientras que las fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide. A cualquier distancia de la superficie de la partícula, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente

disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan (Yoval et al., 2013).

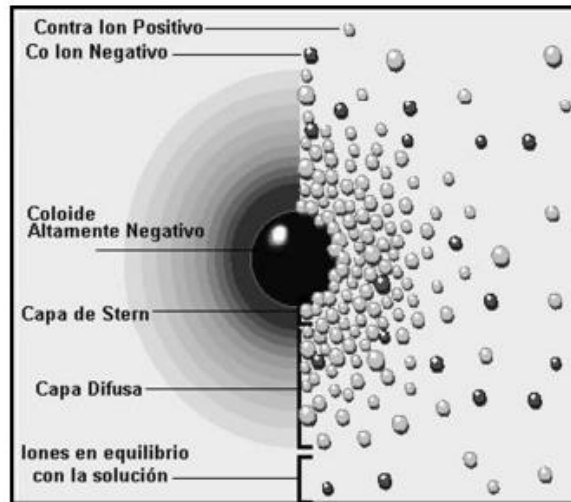


Figura 3.16: Ilustración de las capas que rodean a una partícula de carga superficial negativa en el modelo de la doble capa eléctrica (Pérez de la Cruz & Urrea Mallebrera, 2015).

Los contraiones de la capa de Stern y de la capa difusa son los que en conjunto se denominan la **doble capa eléctrica**. El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución (Yoval et al., 2013).

El potencial Zeta (ζ) es el potencial eléctrico en el plano de corte (**Figura 3.17**). Este plano es la interfase que separa el fluido móvil del que permanece “adherido” a la superficie por las interacciones electroestáticas. Dicho de otro modo, la partícula coloidal cargada tiene un cierto potencial eléctrico con respecto a la solución neutra en la que se halla, potencial que decrece hasta una distancia donde los efectos de la carga son inapreciables. El valor de la diferencia de potencial entre el límite de solución rígidamente unida a la partícula y la masa del líquido se denomina potencial Zeta (ζ) (Pérez de la Cruz & Urrea Mallebrera, 2015).

La existencia del potencial Zeta y esta doble capa es lo que impide la aproximación de las partículas a una distancia suficiente como para que las fuerzas atractivas de Van der Waals entren en acción y agrupen los coloides. Unido a ello aparece el fenómeno de la repulsión electrostática entre cargas de igual signo, de modo que todo ello fortalece la estabilidad del sistema. El conseguir la formación de agregados de partículas o flóculos dependerá de la capacidad de ruptura de la estabilidad de los coloides, o dicho de otro modo, será función de la posibilidad de reducir el potencial Zeta existente entre partícula y la capa límite que define la zona de movilidad iónica (Pérez de la Cruz & Urrea Mallebrera, 2015).

Por lo tanto, el potencial Zeta es importante porque su valor se relaciona con la estabilidad de las dispersiones coloidales. El potencial Zeta indica el grado de repulsión entre partículas adyacentes, cargadas en una dispersión. Para las moléculas y partículas que son lo suficientemente pequeñas, un alto potencial Zeta le confiere estabilidad, es decir, la solución o dispersión se resistirá a la agregación. Cuando el potencial es bajo, se tiene atracción entre las partículas, se supera la repulsión y se forman flóculos. Por lo tanto, los coloides de alto potencial Zeta se estabilizan eléctricamente, mientras que, los coloides con bajos potenciales Zeta tienden a coagular o flocular. La estabilidad de las dispersiones también depende del balance entre las cargas electrostáticas repulsivas en la partícula coloidal y las fuerzas de atracción de Van der Waals (Mayoral et al., 2014).

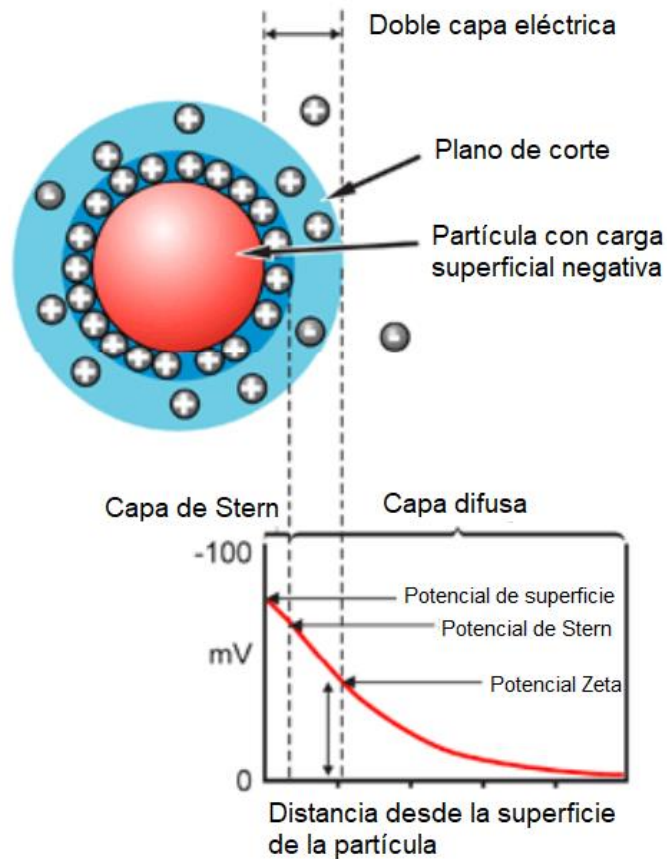


Figura 3.17: Diagrama de la doble capa eléctrica y sus respectivos potenciales (adaptado de Pérez de la Cruz & Urrea Mallebrera, 2015).

La desestabilización de las dispersiones coloidales puede producirse aumentando la fuerza iónica (lo que causa una cierta reducción en el potencial Zeta y en el espesor de la capa difusa de la doble capa eléctrica) o adsorbiendo específicamente contraiones para neutralizar la carga de partículas (Renault et al., 2009).

3.3.4.3 Parche electrostático

Cuando los polielectrolitos de CD alta se adsorben en superficies negativas con una densidad bastante baja de sitios cargados, surge otra posibilidad, que se conoce como el "parche electrostático".

La idea básica es que, cuando un polímero catiónico altamente cargado se adsorbe en una superficie negativa débilmente cargada, no es físicamente posible que cada sitio con carga superficial sea neutralizado por un segmento de polímero catiónico. La razón es simplemente que la distancia promedio entre los sitios de la superficie es mayor que entre los segmentos cargados a lo largo de la cadena del polímero. De ello se deduce que, aunque la superficie puede tener una carga general cercana a la neutralidad, hay "parches" o "islas" de carga positiva entre las regiones de superficie no recubiertas, cargada negativamente, como se muestra esquemáticamente en la **Figura 3.18** (el mismo argumento se aplica a los polielectrolitos aniónicos de CD alta en superficies positivas, pero esta situación es bastante rara en la práctica).

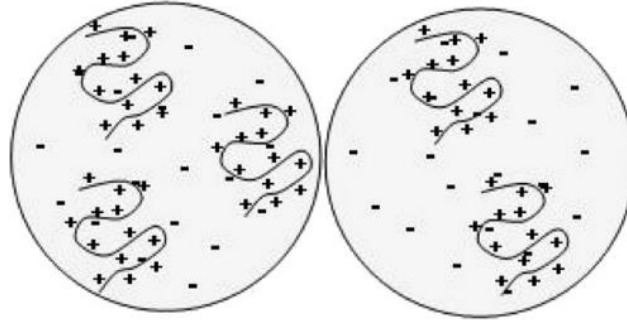


Figura 3.17: Modelo de "parche electrostático" para la floculación de partículas negativas por polielectrolitos cationicos (Bolto & Gregory, 2007).

Una consecuencia importante de la adsorción "en parches" es que, a medida que las partículas se acercan más, hay una atracción electrostática entre los parches positivos y las áreas negativas, lo que puede dar lugar a la adhesión de las partículas y, por tanto, a la floculación. Los flóculos producidos de esta manera no son tan resistentes como los formados por puentes poliméricos, pero sí más que los flóculos formados en presencia de sales metálicas o por simple neutralización de carga. La re-floculación después de la rotura del flóculo ocurre más fácilmente en el caso del parche electrostático que en la formación de puentes poliméricos.

A bajas fuerzas iónicas, el efecto de parche electrostático puede dar un aumento significativo en la tasa de floculación. La CD del polielectrolito debe ser bastante alta para una floculación significativa mediante parche electrostático. A medida que se reduce la CD, es más probable que se produzca una floculación por puente polimérico.

Una consecuencia práctica importante de los parches positivos en la superficie de las partículas es que pueden actuar como "puntos de anclaje" para la adsorción de polielectrolitos aniónicos de alto PM. Ésta es la base de un tipo de sistema de polímero dual, en el que una combinación de un polielectrolito cationico de bajo PM y alta CD y un material aniónico de alto PM puede dar una floculación muy eficaz. Dado que solo hay un número limitado de parches positivos, una cadena de polímero aniónico no puede formar múltiples uniones a la superficie, como en la Figura 3.15, pero tiende a adoptar una configuración más bien extendida desde la superficie, lo que brinda una mayor oportunidad de formación de puentes. El concepto se ilustra esquemáticamente en la **Figura 3.19**.

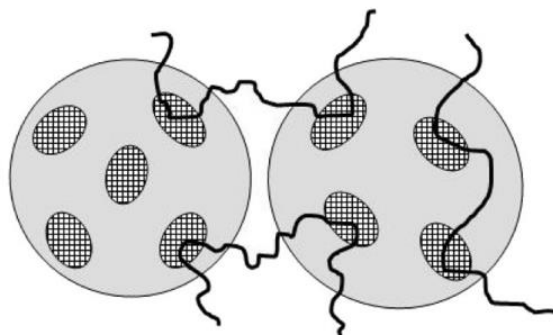


Figura 3.19: Ejemplo de un sistema polímero dual para un posible modo de adsorción y floculación por polímeros aniónicos en partículas con "parches" cationicos (Bolto & Gregory, 2007).

3.3.4.4 Puente de polímero

Los polímeros de cadena larga adsorbidos en partículas de la manera que se muestra en la Figura 3.20 pueden tener bucles y colas que se extienden un poco hacia la solución, como mostró la Figura 3.15. Esto da la posibilidad de que estos segmentos poliméricos "colgantes" se adhieran a otras partículas, "formando un puente" entre las partículas.

Un requisito esencial para la floculación por puente polimérico es que debe haber suficiente superficie desocupada en una partícula para la unión de segmentos de cadenas de polímero adsorbidas en otras partículas. De ello se deduce que la cantidad adsorbida no debe ser demasiado alta, de lo contrario las superficies de las partículas quedarán tan cubiertas que no hay suficientes sitios de adsorción disponibles. Aquí se dice que las partículas están reestabilizadas. Por otro lado, la cantidad adsorbida tampoco debe ser demasiado baja; de lo contrario, no se podrían formar suficientes contactos de puente (**Figura 3.20**). Estas consideraciones conducen a la idea de una dosis óptima para la floculación por puentes poliméricos (Bolto & Gregory, 2007).

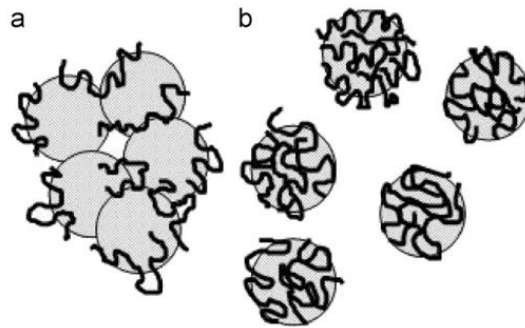


Figura 3.20: Imagen esquemática de (a) floculación por puente polimérico y (b) reestabilización por cadenas de polímero adsorbidas (Bolto & Gregory, 2007).

La formación de puentes de polímeros puede producir agregados (flóculos) mucho más resistentes que los formados por otros mecanismos (por ejemplo, por sales metálicas). Esto se debe a que pueden formarse flóculos muy grandes mediante polímeros de cadena larga incluso en condiciones de cizallamiento bastante alto, como en un recipiente agitado. Los flóculos generalmente crecen hasta un tamaño de equilibrio (estado estacionario), que depende del cizallamiento aplicado o de la velocidad de agitación. Cuanto más resistentes son los flóculos, mayor será su tamaño en determinadas condiciones. La resistencia de los flóculos se ha estudiado mediante mediciones directas de la fuerza necesaria para provocar la ruptura de los flóculos. Parte de la razón de la alta resistencia de los flóculos producidos por puentes poliméricos puede ser la flexibilidad de los mismos, lo que permite el estiramiento antes de que ocurra la ruptura. La rotura irreversible puede deberse a la escisión de cadenas poliméricas en condiciones turbulentas.

En general, los polímeros más eficaces para la formación de puentes son cadenas lineales de alto PM. En el caso de los polielectrolitos, la CD puede tener una gran influencia en la eficacia de la formación de puentes (Bolto & Gregory, 2007).

En resumen, se pueden hacer las siguientes afirmaciones sobre la floculación por puente polimérico (Bolto & Gregory, 2007):

- Los polímeros lineales de alto PM son los más eficaces;
- Sólo se necesita una cantidad limitada de polímero adsorbido y los niveles en exceso pueden dar lugar a una reestabilización;

- En el caso de los polielectrolitos, existe una CD óptima;
- La fuerza iónica puede influir y la presencia de ciertos iones metálicos puede ser muy importante;
- Se pueden formar flóculos muy resistentes, pero es posible que los flóculos rotos no vuelvan a crecer fácilmente.

3.3.5 Polielectrolito catiónico natural: quitosano

3.3.5.1 Uso como biofloculante para el tratamiento de efluentes

La sal inorgánica de sulfato de aluminio (alumbre) es uno de los coagulantes más utilizados en los tratamientos convencionales de agua y aguas residuales. El rendimiento del alumbre ya no necesita ser probado y es apreciado por su bajo costo, facilidad de uso y disponibilidad. Sin embargo, produce abundantes lodos difíciles de deshidratar, su eficiencia depende totalmente del pH y cuando se forman en agua fría, los flóculos de alumbre no son muy resistentes mecánicamente. Además, el uso de alumbre es motivo de preocupación y el debate sobre su posible toxicidad sigue abierto. Dado que las altas concentraciones de aluminio en el agua pueden tener implicaciones para la salud humana, está creciendo el interés en desarrollar alternativas naturales de bajo costo (Renault et al., 2009).

Recientemente numerosos productos biológicos han sido propuestos y estudiados para sustituir a los floculantes convencionales. A estos se les ha llamado **biofloculantes** (almidones, quitosano, alginatos). A comparación con los floculantes químicos convencionales, los biofloculantes son polímeros biodegradables y seguros, y no producen algún tipo de contaminación secundaria.

En comparación con los coagulantes y floculantes inorgánicos, los biopolímeros tienen las siguientes ventajas:

- Menores requerimientos de producto por volumen de agua tratada.
- Mayor separación entre las fases, debido al mayor tamaño de las partículas aglomeradas.
- Eficiencia de la separación a bajas temperaturas.
- Un menor volumen de lodos o sedimentos.
- Un menor aumento de la carga iónica del agua tratada (Renault et al., 2009).
- Menor dependencia con el pH del agua.
- Reducción de contenido de aluminio en el agua.

Si bien estas características también las comparten los polímeros sintéticos solubles en agua, los problemas potenciales asociados con su uso son el alto costo, la falta de biodegradabilidad y la toxicidad del polímero. Los contaminantes de polímeros sintéticos utilizados en el tratamiento de agua y aguas residuales generalmente surgen de monómeros residuales sin reaccionar (como acrilamida, etilenimina y trimetilolmelamina), productos químicos sin reaccionar utilizados para producir las unidades de monómero (como epiclorhidrina, formaldehído y dimetilamina) y subproductos de reacción de los polímeros en el agua. Además, la mayoría de los polímeros comerciales se derivan de materias primas provenientes del petróleo que utilizan una química de procesamiento que no siempre es segura o respetuosa con el medio ambiente (Renault et al., 2009).

Por estas razones, la utilización de biopolímeros en el tratamiento de aguas puede ser de gran interés, ya que son productos naturales de bajo costo, que se caracterizan por ser amigables con el

medio ambiente. Entre estos, el quitosano puede ser considerado como de los más prometedores en su utilización en el proceso de coagulación y floculación de partículas coloidales y sustancias disueltas (Giraldo, 2015).

El quitosano posee varias características intrínsecas que lo convierten en un coagulante y floculante eficiente para la remoción de contaminantes disueltos. Tiene características tanto de coagulantes como de floculantes: alta densidad de carga catiónica, largas cadenas poliméricas, capacidad de formación de puentes y capacidad de precipitación (en condiciones alcalinas o de pH neutro). Sus usos se justifican por dos importantes ventajas: en primer lugar, su no toxicidad y biodegradabilidad (lo cual también deja un lodo más susceptible a ser degradado eficazmente por microorganismos, Verma et al., 2012); en segundo lugar, su excelente comportamiento quelante. Sus propiedades físico-químicas únicas lo hacen muy eficiente en las interacciones con varios contaminantes, incluidas las sustancias particuladas y disueltas (Renault et al., 2009).

En el proceso de coagulación-floculación, la velocidad de sedimentación de los flóculos formados también es importante, ya que influye en el coste y eficiencia global. En el caso del quitosano, el mayor tamaño de los flóculos formados favorece la velocidad de sedimentación de los mismos y por tanto reduce el tiempo de sedimentación.

Estas propiedades se han aprovechado para el diseño de procesos de coagulación-floculación aplicados al tratamiento de diversos efluentes. Por ejemplo, el quitosano se ha utilizado con éxito en el tratamiento de suspensiones minerales y orgánicas y en la coagulación-floculación de contaminantes cargados negativamente en soluciones ácidas que contienen colorantes o ácido húmico.

Sin embargo, el uso del quitosano como coagulante y floculante también tiene una serie de **desventajas**: eficiencia en un limitado rango de pH, cuando se adiciona en exceso puede generar un desequilibrio en la solución coloidal (reestabilización); la fuente de origen del quitosano, su heterogeneidad, así como su grado de desacetilación (DD) (que va a condicionar su densidad de carga) y PM que afectan sus propiedades físicoquímicas (como su solubilidad) y por lo tanto el comportamiento en la coagulación-floculación. Esto hace que la estandarización del proceso de producción a nivel industrial sea muy importante para poder preparar biopolímeros que tengan las mismas características.

Un factor importante a tener en cuenta al momento de diseñar un proceso experimental en donde se emplee el quitosano como coagulante y floculante es su solubilidad, ya que es un parámetro difícil de controlar y que afecta de manera significativa la remoción de las impurezas del agua. El quitosano es un copolímero lineal hidrófilo con una estructura rígida. Es insoluble en agua o en disolventes orgánicos. Sin embargo, al diluirlo en ácidos orgánicos como el ácido acético, ácido fórmico y ácidos inorgánicos (con la gran excepción del ácido sulfúrico), los grupos aminos libres se protonan y el biopolímero se vuelve totalmente soluble. El pKa de los grupos amino es alrededor de 6,5 y en medio ácido con un pH inferior a 6, el quitosano se convierte en un polímero catiónico soluble con alta densidad de carga (Renault et al., 2009; Giraldo, 2015).

Lo anterior significa que al protonar los grupos amino de la cadena polimérica del quitosano, se transforma en polielectrolito catiónico permitiendo las interacciones electroestáticas entre las cadenas del polímero y los contaminantes que tienen carga negativa (aniones de metales, colorantes, compuestos orgánicos, etc.) lo cual permite la formación del *microfloc* (o microfloculos). Se debe

prestar mucha atención al DD debido a que éste afecta directamente el pKa aparente y por lo tanto la carga, la viscosidad y la solubilidad (Giraldo, 2015).

Otros parámetros importantes para el diseño de procedimientos de coagulación-floculación que utilizan quitosano están relacionados con las características físicas y químicas intrínsecas de la macromolécula (es decir, cristalinidad, pureza, hidrofobicidad, densidad de carga). Todas estas características pueden afectar el desempeño del quitosano como biofloculante (Renault et al., 2009).

El trabajo de Guibal & Roussy (2007) es un ejemplo del uso de quitosano como coagulante y floculante para la remoción de colorantes aniónicos en solución. En el trabajo utilizan el **tinte aniónico Negro Reactivo 5** como colorante modelo e investigaron el uso de dos tipos de quitosano, uno de alto PM y otro de bajo PM, pero con el mismo grado de desacetilación.

En un primer paso el colorante aniónico, portador de grupos sulfónicos, es atraído electrostáticamente por los grupos amino protonados. Esta reacción neutraliza las cargas aniónicas de los colorantes y permite la coagulación. Cuando la cantidad de grupos amino protonados alcanza la neutralización completa de las cargas aniónicas, la remoción del tinte alcanza un máximo. Pasado este punto, aumentar la cantidad de quitosano en la solución significa la presencia de un exceso de grupos amino protonados e induce una reestabilización de la suspensión y una disminución de la eficacia del proceso. Las interacciones de los diferentes grupos aniónicos (sulfónicos) en el tinte con diferentes grupos amino protonados (catiónicos) en el quitosano establece asociaciones inter e intracadena que lleva a la formación de puentes permitiendo la aglomeración y floculación. Por lo tanto, el quitosano participa en un mecanismo dual que incluye la coagulación por neutralización de carga y la floculación por mecanismo de puente.

Los resultados que obtuvieron fueron que con el uso de quitosano de alto PM disminuyó ligeramente la eficiencia del proceso. Los autores explican que puede deberse a una menor disponibilidad de los grupos amino en el quitosano de alto PM debido a enlaces de hidrógeno intra e intercadena entre los grupos OH y los grupos amino dejándolos de esta manera menos disponibles para reaccionar con los grupos sulfónicos del tinte. Además, estas interacciones entre las cadenas de polímero contribuyen a disminuir la movilidad de las mismas dejando una estructura menos flexible que se sospecha que evita la adaptación de la conformación del polielectrolito a la distribución de cargas aniónicas en el tinte. Es de destacar que el efecto puente, que normalmente aumenta para el polímero de alto PM, no fue suficiente para compensar la falta de disponibilidad de grupos amino. Esto confirma que el principal mecanismo involucrado en la coagulación-floculación de Negro Reactivo 5 con quitosano es la neutralización de carga.

Guibal & Roussy (2007) indican que, en algunos casos, la cantidad de grupos amino protonados de la cadena polimérica del quitosano en la solución está muy por debajo del número de cargas necesarias para la neutralización de las cargas aniónicas contenidas en los coloides y afirman que la remoción de partículas en estos casos se puede explicar mediante una combinación de los mecanismos de parche electrostático y la formación de puentes de polímero más que por neutralización de carga. Por lo tanto, la eficiencia del quitosano para el tratamiento de colorantes aniónicos depende de los parámetros estructurales como el peso molecular y el grado de desacetilación ya que tienen una consecuencia directa en el mecanismo de coagulación-floculación. Otros parámetros como su concentración, además de los parámetros de la solución (concentración del colorante, pH, fuerza iónica de la solución) también influyen en el mecanismo de coagulación-floculación y son igual de importantes ya que afectan el rendimiento del biopolímero como biofloculante.

El trabajo resulta especialmente interesante porque sirve como comparación de una aplicación **completamente en disolución** (no hay partículas en suspensión, por lo que tampoco ocurre una primera adsorción del polielectrolito sobre partículas) ya que el quitosano se disuelve (en ácido acético) y no se usa como adsorbente sólido. Los autores afirman que la capacidad máxima de unión entre tinte y quitosano, por medio de mecanismos de coagulación-floculación, se puede comparar con la capacidad máxima de adsorción obtenida en isotermas de adsorción con materiales similares (colorante Negro Reactivo 5 y quitosano, utilizado en estado sólido). Además, establecen que la comparación de la **aplicación en estado sólido** (adsorción) y la **aplicación en estado disuelto (coagulación-floculación)** permitirá identificar la contribución significativa de las propiedades de difusión (accesibilidad a sitios internos) y la disponibilidad de sitios en el control de las propiedades de adsorción (versus coagulación-floculación).

Los autores concluyen que la disolución del quitosano permite aumentar su reactividad para la unión con colorante, debido a una mayor accesibilidad y una mejor disponibilidad de grupos amino, en comparación con el uso del quitosano en estado sólido.

Esto demuestra la capacidad del quitosano para actuar como un **coagulante** (desestabilizando las partículas estables cargadas principalmente a través del proceso de adsorción y neutralización de carga) y **floculante** (uniendo las partículas desestabilizadas con los grupos funcionales mediante puentes entre partículas y polímero) eficaz para tratar no solo **suspensiones particuladas** (como por ejemplo, **colorantes insolubles** que forman suspensiones coloidales) sino también **sustancias disueltas** (como por ejemplo, **colorantes solubles**). El color se puede eliminar por adsorción en quitosano en estado sólido o por coagulación-floculación usando quitosano en estado disuelto (Renault et al., 2009).

3.3.5.2 Uso como bioadsorbente. Eficiencia en la remoción de colorantes textiles

Con lo dicho anteriormente el otro uso del quitosano, de interés para analizar en este trabajo, es su uso como bioadsorbente para remover colorantes de efluentes. Existe abundante literatura con respecto a la evaluación de los rendimientos de adsorción tanto del quitosano sin tratar como procesado a distintas formas, especialmente en términos de capacidad de adsorción (**Tabla 3.6**). Hasta ahora se han estudiado numerosos tintes, principalmente tintes aniónicos. En particular, se ha encontrado que el quitosano posee altas capacidades de remoción de tintes aniónicos tales como tintes ácidos, reactivos y directos y posee poca afinidad por tintes básicos (catiónicos) debido a la repulsión electrostática. Esto se debe a la estructura policatiónica única del quitosano. El quitosano es de gran interés comercial debido a su alto porcentaje de contenido de nitrógeno en comparación con la celulosa sustituida sintéticamente y además es químicamente más versátil que la quitina y la celulosa (Srinivasan & Viraraghavan 2010).

La adsorción de colorantes en el quitosano puede proceder a través de mecanismos de intercambio iónico y se encontró que la difusión intraparticular juega un papel importante en el mecanismo de adsorción. El principal sitio de adsorción del quitosano es un grupo de amina primaria que se protona para formar $-NH_3^+$ en soluciones ácidas. La interacción electrostática entre los grupos $-NH_3^+$ y los colorantes aniónicos se puede utilizar para explicar el mecanismo de adsorción (Srinivasan & Viraraghavan 2010).

Tabla 3.6: Capacidades de adsorción de distintas formas de quitosano para distintos colorantes (adaptado de [Srinivasan & Viraraghavan 2010](#)).

Tinte	Forma de Quitosano	Pretratamiento	Capacidad de adsorción (mg/g)	Mecanismo	Tiempo de contacto	Referencia
Azul Reactivo 19	“Perlas”	Entrecruzamiento (reticulación o <i>crosslinking</i> del inglés)	400*	Fisorción	48h	Hasan et al., 2008
Negro Remazol 13	Polvo	-	91,5-130,0*	Difusión intraparticular	20h	Annadurai et al., 2008
Azul Básico 3	CHITOD (adsorbente basado en quitosano)	-	166,5*	Difusión intraparticular, interacción electrostática	40min	Crini et al., 2008a
Naranja de Metilo	Polvo	Entrecruzamiento (reticulación o <i>crosslinking</i> del inglés)	130*	Interacción electrostática, difusión intraparticular	10h	Morais et al., 2007
Rojo <i>Remacryl TGL</i>	Polvo	<i>Grafting</i> ¹	1,068* mmol/g	Quimisorción	24h	Lazaridis et al., 2007
Verde Ácido 25	Polvo	-	645,1*	Interacción electrostática	24h	Wong et al, 2004 a,b
Verde Ácido 27	Nanopartícula	-	2103,6*	Interacción electrostática	24h	Hu et al., 2006
Naranja Ácido 7	“Perlas”	Entrecruzamiento (reticulación o <i>crosslinking</i> del inglés)	1940*	Quimisorción	6h	Chiou et al., 2004
Rojo Reactivo 141	Polvo de quitosano proveniente de caparazón de camarón	-	156*	Quimisorción y fisorción	24h	Sakkayawong et al., 2005
Rojo Reactivo 222	“Perlas” de quitosano proveniente de caparazón cangrejo	-	1106*	Difusión intraparticular, quimisorción	3d	Wu et al., 2000
Rojo Reactivo 222	“Perlas” de quitosano proveniente de caparazón de camarón	-	1026*	Difusión intraparticular, quimisorción	3d	Wu et al., 2000
Rojo Reactivo 222	“Perlas” de quitosano proveniente de caparazón de langosta	-	1037*	Difusión intraparticular, quimisorción	3d	Wu et al., 2000
Rojo Reactivo 222	“Escamas” de quitosano proveniente de caparazón de camarón	-	494*	Difusión intraparticular, quimisorción	3d	Wu et al., 2000
Rojo Reactivo 222	“Escamas” de quitosano proveniente de caparazón de cangrejo	-	293*	Difusión intraparticular, quimisorción	3d	Wu et al., 2000
Rojo Reactivo 222	“Escamas” de quitosano proveniente de caparazón de langosta	-	398*	Difusión intraparticular, quimisorción	3d	Wu et al., 2000
Rojo Reactivo 195	Hidrogel	-	82,1	Difusión intraparticular, fisorción	10h	Pérez-Calderón et al., 2018
Rojo Reactivo 144	Nanopartícula magnética	-	98,8	Interacción electrostática	80min	Jaafari et al., 2020
Amarillo Reactivo 14	Nanopartícula magnética	-	89,7	Interacción electrostática	80min	Jaafari et al., 2020

BLOQUE III: Tratamiento de efluentes coloreados

Azul Básico 7	“Perlas”	Entrecruzamiento (reticulación o <i>crosslinking</i> del inglés)	1410	Fisorción (puente de hidrógeno) e intercambio catiónico	60min	da Silva et al., 2020
Rojo Reactivo 195	Microesferas	Entrecruzamiento (reticulación o <i>crosslinking</i> del inglés)	148	Fisorción (puente de hidrógeno) e interacciones electrostáticas	60min	Raval et al., 2021
Verde de Malaquita	Microesferas	Entrecruzamiento (reticulación o <i>crosslinking</i> del inglés)	73,2	Fisorción (puente de hidrógeno) e interacciones electrostáticas	120min	Raval et al., 2021
Azul Directo 86	Nanopartículas inmovilizadas sobre una fibra PET (Tereftalato de polietileno)	Entrecruzamiento y Activación química	1097	Interacción electrostática, difusión intraparticular e interacciones hidrofóbicas	350min	Lipatova et al. (2018)
Azul Reactivo 21	“	“	296	“	350min	Lipatova et al. (2018)
<i>Photosens</i>	“	“	1049	“	350min	Lipatova et al. (2018)
<i>Theraphthal</i>	“	“	367	“	350min	Lipatova et al. (2018)

*Los valores con asterisco son los valores de $q_{m\acute{a}x}$ teóricos según el modelo aplicado. Los valores sin asterisco son los $q_{m\acute{a}x}$ experimentales.

Es importante aclarar que las condiciones experimentales de las isotermas de adsorción para cada tipo de tinte en cada trabajo varían. En el caso de que los autores no reporten específicamente el tiempo de contacto de los estudios de adsorción, resulta significativo reportar el tiempo máximo para alcanzar un valor de equilibrio o cercano a él, observado a partir de los ensayos cinéticos (cuando se observa el *plateau*).

Factores que influyen en la adsorción del quitosano

La capacidad de adsorción del quitosano depende de sus parámetros estructurales físicos tales como cristalinidad, área superficial, porosidad, tipo de partícula, tamaño de partícula y contenido de agua.

- La cristalinidad es alta tanto para la quitina como para el quitosano completamente desacetilado. Generalmente, los quitosanos comerciales son polímeros semicristalinos y el grado de cristalinidad es función del grado de desacetilación (DD). Se ha descubierto que el quitosano con un bajo grado de cristalinidad (10%) es mucho más eficaz en la adsorción de colorantes aniónicos (Srinivasan & Viraraghavan 2010; Trung et al., 2003).
- El caso de la adsorción de colorantes con quitosano reticulado es un ejemplo típico de la influencia del tamaño de partícula. Entre los otros parámetros que tienen un gran impacto en la adsorción del tinte se encuentra el tipo de partículas. El quitosano se puede presentar en forma de geles, escamas, “perlas”, polvos y partículas. Se prefieren las perlas de quitosano ya que las formas de polímero en escamas y en polvo no son adecuadas para su uso como adsorbentes debido a su baja área superficial y falta de porosidad. Esto se puede ver en la **Tabla 3.6** que muestra que, para un mismo colorante, por ejemplo el Rojo Reactivo 222, se obtienen mayores capacidades de adsorción en un sistema de perlas que en uno de escamas.

- El rendimiento de adsorción también está controlado por la porosidad del polímero. La adsorción se produce no solo en la superficie del material, sino también en la red intraparticular del polímero. Cuanto mayor es el tamaño de partícula, mayor es la contribución de la resistencia a la difusión intraparticular al control de la cinética de adsorción para materiales de baja porosidad. Se ha descubierto que la difusión intraparticular influye en gran medida en la accesibilidad de las moléculas de colorante a los sitios internos. El quitosano es un polímero no poroso que se caracteriza por una baja área superficial y una baja porosidad que controla la difusión al centro de las partículas, especialmente con moléculas grandes. Estas características generalmente limitan el acceso a los sitios internos de adsorción.
- El peso molecular del quitosano también es una variable en las propiedades de adsorción porque como ya se dijo influye en la solubilidad y viscosidad del polímero en solución. En cuanto al grado de desacetilación se observó que el quitosano con un DD más alto proporciona una mejor adsorción. Con un aumento de DD, aumenta el número de grupos amino en el polímero, y los grupos amino libres en el quitosano son mucho más reactivos y efectivos para quelar contaminantes que los grupos acetilo en la quitina. Los sitios amino son los principales grupos reactivos para la adsorción de tintes aniónicos, aunque los grupos hidroxilo también pueden contribuir.
- Otro factor muy importante es el pH. El quitosano es policatiónico en medio ácido; los grupos amino libres están protonados y esto facilita la interacción electrostática entre el quitosano y los colorantes aniónicos cargados negativamente. La disminución del pH hace que haya más protones disponibles para protonar los grupos amino del quitosano. Esto da como resultado un aumento de la adsorción del tinte aniónico por el quitosano debido al aumento de las interacciones electrostáticas, pero hasta cierto punto, pasado el cual, el quitosano sólido se disuelve y actúa por el mecanismo de coagulación-floculación. En la bibliografía se informa con frecuencia que el pH óptimo es de alrededor de 3,0 a 6,0 (Srinivasan & Viraraghavan 2010).
- La capacidad de adsorción del quitosano también depende de los pretratamientos que se le realicen. Así, por ejemplo, el “injerto químico” (o **chemical grafting**²⁶ del inglés) de quitosano con ligandos específicos ha resultado ventajoso para remover colorantes. El quitosano carboximetilado, por ejemplo, es un adsorbente bastante mejor para colorantes ácidos que el quitosano sin tratar (Srinivasan & Viraraghavan 2010).
- Otro pretratamiento es el de **reticulación o crosslinking** del inglés. El proceso de reticulación química se refiere a la alteración de la estructura química del polímero mediante enlaces (ya sean covalentes, iónicos o por fuerzas de Van der Waals) que interconectan monómeros no adyacentes de una misma cadena polimérica entre sí, o distintas cadenas (del mismo polímero).

²⁶ El **grafting** es un término similar al de derivatización o funcionalización, pero usado en el campo de polímeros. Es una modificación química por medio de la cual se adicionan grupos funcionales en los sitios reactivos del polímero para introducir ciertas propiedades deseadas en aplicaciones específicas, pero sin perder otras de interés como la biodegradabilidad. Ejemplos son la acilación o alquilación, pero la copolimerización por injerto o **graft copolymerization** es la técnica más atractiva y prometedora, donde una o más cadenas laterales de un polímero A se unen químicamente a la cadena principal de otro polímero B a través de enlaces covalentes dando como resultado un copolímero segmentado o polímero de injerto con nuevas propiedades fisicoquímicas (Thakur, 2017a, b).

De esta manera, la reticulación reduce el movimiento de las cadenas poliméricas (las moléculas reticuladas no pueden moverse libremente en relación con sus vecinas). Ejemplo de reticulación es la gelación, de la que ya se habló anteriormente. El cambio en las propiedades físicas debido al proceso de reticulación depende del grado de reticulación y del grado de cristalinidad del polímero. Dependiendo de la naturaleza del polímero, se pueden usar diferentes técnicas para provocar la reticulación. La reticulación puede ocurrir por polimerización de monómeros que tienen más de dos grupos funcionales (por condensación) o por enlace covalente entre cadenas poliméricas por irradiación, vulcanización con azufre o reacciones químicas agregando diferentes químicos junto con calentamiento y, a veces, presión. En todos los casos, la estructura química del polímero se altera (Osswald & Menges, 2012; Maitra & Shukla, 2014). Ejemplos de resultados obtenidos aplicando un pretratamiento de reticulación pueden observarse en la **Tabla 3.6**, en el trabajo de Chiuo et al. (2004), por ejemplo, en el cual lograron obtener una alta capacidad de adsorción para el naranja ácido 7.

El pretratamiento de reticulación es utilizado, por ejemplo, para desarrollar “perlas” de quitosano reticuladas (con agentes químicos reticulantes como el ácido tánico, por ejemplo) superando así las desventajas de los polvos de quitosano sin tratar, como propiedades mecánicas insatisfactorias y poca resistencia al calor. Después de la reticulación, estos materiales mantienen sus propiedades y características originales, particularmente su alta capacidad de adsorción, aunque da como resultado una disminución de la densidad de los grupos amino libres en la superficie del adsorbente disminuyendo a su vez la reactividad del polímero hacia iones metálicos. En general, la capacidad de adsorción depende del grado de reticulación y disminuye con un aumento de la densidad de reticulación (Srinivasan & Viraraghavan 2010).

3.3.6 Polielectrolitos aniónicos naturales: alginato y pectina

3.3.6.1 Uso del alginato como bioadsorbente. Eficiencia en la remoción de colorantes textiles

La aplicación del alginato como bioadsorbente se fundamenta en parte por el hecho de que la gran cantidad de grupos funcionales superficiales (por ejemplo, carboxilo e hidroxilo) podrían capturar cationes a través del intercambio iónico entre los cationes reticulantes y los contaminantes objetivo como metales pesados o tintes. Sin embargo, el gel de alginato puede presentar propiedades mecánicas insatisfactorias. Se han sintetizado **materiales compuestos** (o del inglés **composites**) orgánicos e inorgánicos a base de alginato para mejorar la estabilidad mecánica y térmica y las propiedades de hinchamiento de los geles de alginato puro. Estos compuestos poseen propiedades fisicoquímicas únicas y una excelente biocompatibilidad. Durante la última década, los compuestos a base de alginato que combinan geles de alginato y otros polímeros, nanopartículas naturales y artificiales y microorganismos se han estudiado exhaustivamente para la eliminación de contaminantes de una solución acuosa (Wang et al., 2019).

Para mejorar el rendimiento y la estabilidad del alginato para aplicaciones ambientales, se han incorporado varios materiales al hidrogel de alginato (encapsulados en forma de microesferas). La síntesis de estos materiales compuestos comienza típicamente mezclando el material con una solución de alginato de sodio antes de la gelificación por agregado de una sal de calcio. Una revisión exhaustiva de la literatura indica que los materiales encapsulados en alginato para aplicaciones ambientales incluyen **carbón activado (AC)**, biocarbón (o del inglés *biochar*), nanotubos de carbono (CNT), óxido de grafeno (GO), nanopartículas, materiales magnéticos y microorganismos. La selección de los materiales a encapsular depende de la funcionalidad del material y de la aplicación

prevista, de modo que el material compuesto pueda obtener beneficios sinérgicos (Wang et al., 2019).

Las perlas de alginato, por ejemplo, pueden servir como una matriz estable para otros tipos de adsorbentes que tienen un tamaño de partícula demasiado fino y son demasiado difíciles de separar de la solución acuosa. Estos adsorbentes son típicamente a base de carbono, como AC, *biochar*, CNT y GO. El AC se ha utilizado ampliamente para el tratamiento de aguas residuales. Sin embargo, el AC se usa principalmente como un polvo fino y la dificultad de separación y regeneración del efluente puede resultar en una pérdida significativa del adsorbente. La encapsulación de estos materiales carbonosos en hidrogeles o perlas de alginato ofrece facilidad de separación y regeneración para el tratamiento de aguas residuales (Wang et al., 2019).

El rendimiento de los materiales compuestos a base de alginato para la remoción de colorantes se resume en la **Tabla 3.7** para un subconjunto de estudios.

Tabla 3.7: Materiales compuestos a base de alginato para la remoción de tintes sintéticos de soluciones acuosas (adaptado de Wang et al., 2019).

Adsorbente (materiales compuestos)	Adsorbato (tinte)	Capacidad de adsorción (mg g ⁻¹)	pH	Temperatura (°C)
Fibra GO/CA (material compuesto de óxido grafeno (GO) / alginato de calcio (CA))	Azul de Metileno	181,81	5,4	25
Perlas de CA	Tinte Negro Básico	57,70	4,0	30
Material nanocompuesto grafeno/alginato	Azul de Metileno	2300	8,0	25
Nanotubo alginato/halloisita	Azul de Metileno	250	-	35
Alginato de calcio/ nanotubos de carbono de paredes múltiples (o <i>del inglés multi-walled carbon nanotubes</i>) (CA / MWCNTs)	Azul de Metileno	606,1	-	25
CA / MWCNTs	Naranja de Metilo	12,5	-	25
Perlas de CA/AC	Azul de Metileno	892	-	20
Perlas de CA/AC	Azul de Metileno	730	-	40
Perlas de AC-bentonita-alginato	Azul de Metileno	756,97	-	30
Perlas de AC-bentonita-alginato	Azul de Metileno	982,47	-	40
Perlas de AC-bentonita-alginato	Azul de Metileno	994,06	-	50
Alginato de sodio (SA)/Fe₃O₄	Verde de Malaquita	47,84	7,0	25
Perlas de Alginato/poliaspartato	Azul de Metileno	700	-	25
Perlas de Alginato/poliaspartato	Verde de Malaquita	350	-	25
Perlas magnéticas de alginato	Azul de Metileno	22,06	-	-
Perlas magnéticas de alginato	Naranja de Metilo	0,65	6,7	-
Perlas magnéticas de alginato entrecruzadas con epíclorhidrina	Azul de Metileno	261,73	6,7	-
Perlas magnéticas de alginato entrecruzadas con epíclorhidrina	Naranja de Metilo	6,55	-	-
Perlas de CA impregnadas con nano-goethita	Rojo Congo	181,1	-	25
SA/nanopartícula de TiO ₂	Rojo Directo 80	163,9	3,0	25
SA/nanopartícula de TiO ₂	Verde Ácido 25	151,5	2,0	25
Bentonita-orgánica activada/SA	Azul de Metileno	414	-	23
Bentonita-orgánica activada/SA	Naranja de Metileno	116	-	23
Perlas de CA/metilcelulosa	Azul de Metileno	336,7	-	20
Hidrogel de plata nano-compuesto	Azul de Metileno	213,7	-	Temperatura ambiente
Material compuesto montmorillonita/CA	Rojo Básico 46	35	-	-
Perlas de SA/ polivinilpirrolidona	Rojo Reactivo 120	116,82	-	25

BLOQUE III: Tratamiento de efluentes coloreados

Material compuesto nanopartícula magnética de ferrita/alginato	Azul Básico 9	106	-	25
Material compuesto nanopartícula magnética de ferrita/alginato	Azul Básico 41	25	-	25
Material compuesto nanopartícula magnética de ferrita/alginato	Rojo Básico 18	56	-	25
Perlas de SA/ polivinilpirrolidona	Rojo Brillante 3B-A Cibacron	73,3	-	25
Perlas de SA/ polivinilpirrolidona	Azul Brillante R Remazol	55,28	-	25
Perlas de montmorillonita/alginato	Azul de Metileno	181,8	-	40

3.3.6.2 Uso de la pectina como bioadsorbente. Eficiencia en la remoción de colorantes textiles

La pectina, con su tendencia a gelificarse en presencia de iones metálicos, se ha convertido en un material ampliamente utilizado para capturar los iones metálicos de las aguas residuales. Sin embargo, sus propiedades para capturar tintes se han investigado mucho menos (Nesic et al., 2014) y a continuación se mencionarán algunos trabajos donde se estudió el uso de pectina para la adsorción de tintes.

Hastuti et al. (2020) investigaron un método económico y eficaz para remover **Azul de Metileno** desarrollando una membrana adsorbente a base de pectina como material biopolimérico. La membrana adsorbente de pectina la prepararon disolviendo pectina en una solución de ácido acético al 5% para formar un gel y a continuación vertiendo el gel en un molde de membrana (recipiente de polipropileno) y dejando secar, siendo ésta una forma con mejor capacidad de adsorción que la forma granular. El proceso de adsorción se produce porque el Azul de Metileno, que es un colorante con carga positiva, es atraído por la pectina, que es un polisacárido con carga negativa (Hastuti et al., 2020).

Los resultados del estudio en su condición óptima fueron una adsorción de la membrana a pH 4 con un tiempo de contacto de 60 minutos para lo cual la capacidad de adsorción fue de 19,39 mg/g, correspondiendo al 70,5% de la concentración inicial (Hastuti et al., 2020).

Nesic et al. (2014) investigaron cómo películas basadas en pectina amidada pueden usarse para la adsorción de colorantes catiónicos. En el estudio sintetizaron películas compuestas de pectina amidada/ montmorillonita por *casting* de membranas, y resultaron estables en solución acuosa tanto por debajo como por encima del pKa de la pectina. Para evaluar la adsorción de colorante catiónico de estas películas utilizaron el colorante amarillo básico 28, demostrando que las películas tienen mayor capacidad de adsorción en comparación con las otras reportadas en la literatura. También afirman que el grado de esterificación tiene una gran influencia en las propiedades de adsorción y al disminuir el grado de esterificación, aumenta la capacidad de adsorción (Nesic et al., 2014).

La idea del trabajo fue obtener un nuevo material compuesto a base de pectina amidada (AP) en forma de una película fina para aplicación de aguas residuales. Para ello eligieron la montmorillonita como componente inorgánico debido a su bajo costo, abundancia y su estructura en capas que actúa como un material con altas propiedades de sorción. La montmorillonita de sodio (MMT) es generalmente incompatible con los polímeros hidrófobos, ya que es de naturaleza hidrófila. Sin embargo, aprovecharon la ventaja de incorporar partículas de MMT en un polímero hidrófilo como AP para desarrollar nuevas membranas compuestas híbridas para la adsorción de tintes. Los grupos hidroxilo de la pectina amidada pueden formar enlaces de hidrógeno con la capa de silicato de MMT y hacer que las películas sean estables en soluciones acuosas por debajo del pKa de la pectina (Nesic et al., 2014).

Como conclusiones demostraron que las películas son excelentes adsorbentes del colorante catiónico Amarillo Básico 28 de soluciones acuosas cuando la cantidad de montmorillonita es inferior al 50% de pectina en la película. Los datos experimentales muestran un buen ajuste con la isoterma de adsorción de Langmuir, indicando quimisorción y la etapa limitante de la velocidad de adsorción es la difusión a través de la capa límite. El tinte adsorbido se puede desorber fácilmente con ácido fórmico o acetona, lo que también confirma las interacciones de quimisorción entre el tinte y las películas AP/MMT. Según la isoterma de Langmuir, la capacidad máxima de adsorción fue de 571,4 mg/g (Nesic et al., 2014).

Por otro lado, Thakur et al. (2019) muestran los progresos recientes en el uso de los hidrogeles a base de pectina para remover iones y tintes de aguas contaminadas, ya que estos hidrogeles tienen propiedades específicas como un excelente comportamiento de absorción para tratar el agua contaminada. Las características de adsorción de los hidrogeles a base de pectina se pueden incluso mejorar mediante el uso de nanopartículas, lo que impulsa el desarrollo de nanocompuestos de hidrogel. De esta manera el artículo resume una evaluación integral en la dirección del uso de hidrogeles a base de pectina para eliminar contaminantes tóxicos de soluciones acuosas. En este sentido Singha et al. (2017) sintetizaron un “super adsorbente de red de polímero interpenetrante” (IPNS): hidrogel de pectina-g-(acrilato de sodio-co-N-isopropilacilamida) y lo utilizaron para la adsorción de colorantes e iones metálicos de una solución acuosa. Los resultados demostraron capacidades máximas de adsorción de 265,49, 137,43, 54,86, 53,86, 51,72 y 50,01 mg/g para la adsorción de **Violeta de Metilo**, **Azul de Metileno**, Pb (II), Cu (II), Co (II) y Zn (II) respectivamente (Thakur et al., 2019).

De esta manera el trabajo de Thakur et al. (2019) parte del planteo de la problemática del tratamiento de aguas residuales como uno de los retos actuales más importantes y donde la adsorción probablemente jugará un papel esencial para la remediación debido tanto a la rentabilidad como a la eficiencia energética. Presentan los hidrogeles a base de pectina como una alternativa eficaz para eliminar los principales contaminantes de las aguas residuales; como tintes, pesticidas e iones de metales pesados, etc., abriendo una nueva oportunidad para resolver problemas ambientales. Afirman que existen numerosos requisitos de los hidrogeles a base de pectina para el tratamiento del agua como son: (i) nuevas categorías de hidrogeles a base de pectina con materias primas más baratas; (ii) mejorar las propiedades mecánicas de los hidrogeles a base de pectina y (iii) funcionalizar los hidrogeles a base de pectina para sintetizar mediante enfoques ecológicos. En resumen, a pesar del gran interés en los hidrogeles a base de pectina, las tecnologías actuales disponibles para su uso eficiente son bastante limitadas, pero existe una aceptación creciente de este polímero natural respaldada por su naturaleza ecológica y atóxica. Por lo tanto, las investigaciones futuras deberían orientarse a explorar una serie de estrategias innovadoras para el uso eficaz y eficiente de hidrogeles a base de pectina para el tratamiento del agua (Thakur et al., 2019).

3.3.7 Uso combinado de polielectrolitos catiónicos y aniónicos (coacervatos)

3.3.7.1 Complejos de Polielectrolitos (PECs)

Los complejos de polielectrolitos (PEC) se forman debido a la interacción electrostática entre poliones con carga opuesta (Verma & Verma, 2013). Es decir, la mezcla de soluciones de polianiones y policationes conduce a la formación espontánea de complejos de interpolímeros bajo liberación de contraiones (Thünemann et al., 2004). La concepción general es que la principal fuerza impulsora de la formación de complejos es la ganancia de entropía por parte del sistema causada por la liberación de contraiones de bajo peso molecular (que anteriormente estaban asociados con los grupos

cargados en las cadenas de polímero (Kulkarni et al., 2016)) (Figura 3.21). Otras interacciones, como los enlaces de hidrógeno y las interacciones hidrofóbicas, también pueden contribuir al proceso de complejación, pero no son, como tales, la fuerza impulsora de la complejación (Ankerfors, 2012).

Desde el punto de vista energético, la formación de PECs puede incluso ser un proceso endotérmico, debido a los aportes de energía elástica de las cadenas de polielectrolitos, impidiendo las adaptaciones conformacionales necesarias de las cadenas de polímero durante su transición a estructuras de PEC mucho más compactas (Thünemann et al., 2004).

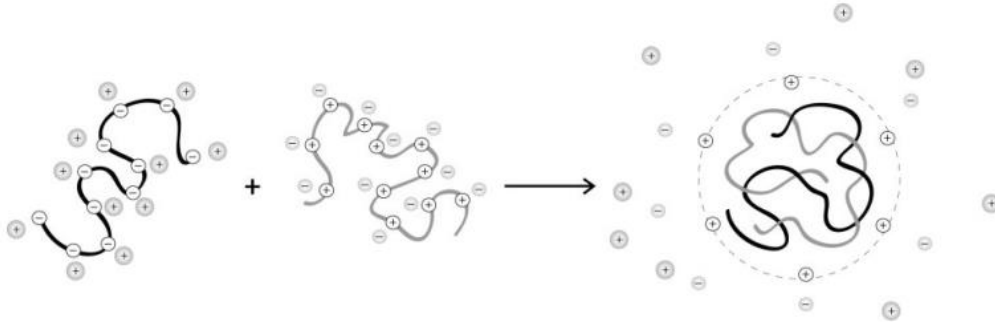


Figura 3.21: Esquema de la liberación de contraiones tras la formación del complejo de polielectrolitos (Ankerfors, 2012).

3.3.7.2 Coacervatos

Los coacervatos consisten en especies con carga opuesta que se ensamblan en una solución acuosa, típicamente con una alta concentración de sal (0,1-4 M). Si bien cualquier número de especies cargadas puede formar estos conjuntos, incluidas proteínas, surfactantes y coloides, nos centraremos en los coacervatos basados en polímeros. Estas mezclas experimentan una separación de fase líquido-líquido, donde una fase está diluida en polímero y la otra es rica en polímero (Figura 3.22). La fase rica en polímeros es esencialmente un gel transitorio, con los polímeros cargados de manera opuesta formando reticulaciones electrostáticas temporales (Sing, 2017).

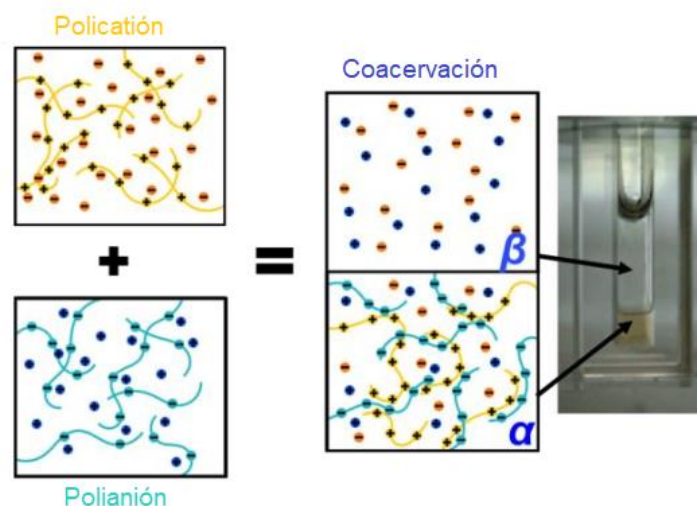


Figura 3.22: La mezcla de soluciones de policación y polianión puede conducir a la coacervación, que es una separación de fase líquido-líquido entre una fase α rica en polímero y una fase β deficiente en polímero. La separación macroscópica de fases se observa experimentalmente (adaptado de Sing, 2017).

La introducción a la teoría del coacervato requiere primero una discusión importante de lo que "constituye" físicamente un coacervato complejo. Esto no es trivial y sigue siendo un área de investigación activa. Los complejos de coacervatos a menudo se consideran como un subgrupo o como un grupo distinto de una clase de materiales conocidos simplemente como "complejos de polielectrolitos" (PECs). De hecho, existe una cantidad significativa de ambigüedad en el campo en cuanto a la diferencia entre estos dos materiales, y los primeros trabajos teóricos a veces los trataron como dos sistemas intercambiables (Sing, 2017).

Sing (2017) considera tanto la teoría de los complejos de coacervatos como la de complejos de polielectrolitos como casos limitantes de las mismas interacciones físicas subyacentes. Sin embargo, sugiere una distinción; para los polímeros, los complejos de coacervatos son fases estables, acuosas y líquidas de polielectrolitos con carga opuesta donde no hay exclusividad "uno a uno" entre las cadenas. En otras palabras, cada cadena interactúa con otras múltiples cadenas de polielectrolitos que pueden ser reemplazadas dinámicamente por otras cadenas en escalas de tiempo observables. Los complejos de polielectrolitos, alternativamente, se refieren típicamente a sistemas que no cumplen con todos los criterios necesarios para ser un coacervato. Por ejemplo, los complejos de polielectrolitos a veces se consideran una fase de polielectrolito en la que las atracciones de carga hacen que el sistema se detenga cinéticamente. Sing (2017) distingue estos sistemas como **complejos de no-equilibrio**. Alternativamente, el complejo de polielectrolitos también se usa comúnmente para referirse a pares de cadenas con carga opuesta que interactúan exclusivamente en un medio infinitamente diluido. Sing (2017), a estos los llama **complejos de polielectrolitos solubles**.

Tanto los complejos de polielectrolitos solubles como los de no-equilibrio comparten una característica clave que los distingue de los coacervatos; las cadenas tienen poca capacidad para "reemplazarse" entre sí en escalas de tiempo observables. Esto se debe al "atrapamiento cinético" o a la ausencia de cadenas cercanas. Estas tres clases de materiales: coacervatos, complejos de polielectrolitos solubles y de no-equilibrio, se han desarrollado históricamente utilizando los mismos conocimientos teóricos que conducen a una imagen completa de la complejación de polielectrolitos y coacervación.

Varios modelos teóricos tales como los de *Overbeek & Voorn*, *Veis*, *Nakajima & Sato*, *Tainaka*, y *Gupta & Sato*, han sido propuestos para abordar la cinética de separación de fase que conduce a la transición de coacervación (García Carmona, 2019). Sin embargo, Sing (2017) afirma que **todavía falta una teoría unificada de la coacervación compleja**.

3.3.7.3 Mecanismo de formación de PECs

Según Kulkarni et al. (2016) el mecanismo de formación de PECs involucra tres grandes etapas:

1. Formación de complejos primarios.
2. Formación de nuevos enlaces dentro de intra-complejos.
3. Agregación inter-complejos.

El primer paso procede con el establecimiento de fuerzas de unión secundarias, como las interacciones de Coulomb, inmediatamente después de mezclar soluciones de polielectrolitos con carga opuesta. Esta reacción es muy rápida. El segundo paso transcurre en el orden de una hora e implica la formación de nuevos enlaces y/o la corrección de las distorsiones de las cadenas poliméricas para definir una nueva conformación de las cadenas poliméricas. El tercer paso implica la agregación de complejos secundarios, principalmente a través de interacciones hidrofóbicas. Los

agregados finales de los PEC son insolubles en solventes ordinarios y la relación molar de los componentes poliméricos en los agregados es casi 1:1 (Kulkarni et al., 2016).

Se propuso que los PEC constaran de dos modelos (Figura 3.23), sobre la base del orden supermolecular de las cadenas poliméricas en un PEC. Por un lado, el modelo tipo “escalera” (del inglés *Ladder-like model*) con un empaque de cadena ordenado y modelo de “huevos revueltos” (del inglés *Scrambled egg model*) con empaque desordenado. De todas las evidencias experimentales disponibles en la actualidad, se ha concluido que los modelos antes mencionados representan los casos límite, existiendo la realidad entre estos dos modelos, pero más cerca del último que del primero (Kulkarni et al., 2016).

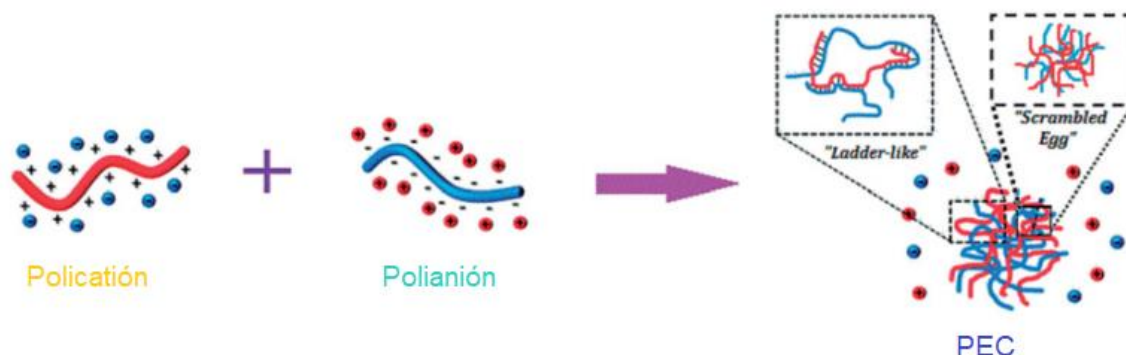


Figura 3.23: Los dos modelos propuestos en el mecanismo de formación de PEC. El modelo tipo “escalera” con un empaque de cadena ordenado y modelo de “huevos revueltos” con empaque desordenado (adaptado de Kulkarni et al., 2016).

3.3.7.4 Modelos estructurales de PECs

Los tres tipos de estructuras que pueden resultar en solución de interacciones policación-polianión son:

- I. Sistemas solubles en agua.
- II. Sistemas coloidalmente estables.
- III. Sistemas de dos fases.

Los agregados solubles en agua se pueden formar a escala molecular cuando se mezclan polielectrolitos con grupos iónicos débiles y grandes diferencias en la masa molar en relaciones no equivalentes (es decir, la proporción de grupos funcionales catiónicos a aniónicos es > 1 o < 1 pero no $= 1$). Tales estructuras consisten en moléculas huésped largas secuencialmente complejadas con poli-iones huésped más cortos de carga opuesta (Kulkarni et al., 2016). El complejo adopta una conformación que incluye segmentos hidrofílicos de una sola hebra y segmentos hidrofóbicos de doble hebra (Figura 3.24) (Ankerfors, 2012).



Figura 3.24: Esquema de un PEC soluble en agua (Ankerfors, 2012).

La presencia de una pequeña cantidad de sal permite reordenamientos, que a su vez permiten que el complejo se reconforme en una estructura más cercana a su equilibrio termodinámico. A concentraciones de sal ligeramente más altas, los PEC se contraen debido al apantallamiento de las cargas de polielectrolito por los electrolitos. Un aumento adicional en la concentración de sal conduce a especies precipitantes completamente complejadas; los precipitados eventualmente se vuelven a disolver, y ambos componentes existen como polielectrolitos libres en solución (Ankerfors, 2012).

La concentración de sales solubles y la relación de carga de dos polielectrolitos afectan la estabilidad de los **PEC solubles en agua**, que coexisten en solución con los PEC insolubles y coloidalmente estables, o agregados y precipitados (Kulkarni et al., 2016).

La formación de complejos entre polielectrolitos de alto o similar peso molecular produce sistemas altamente agregados y macroscópicamente heterogéneos. Los complejos obtenidos a partir de polielectrolitos que tienen masas molares significativamente diferentes, mezclados en proporciones no equivalentes, producen agregados solubles en agua a escala molecular. Sin embargo, a fuerzas iónicas bajas o moderadas, en soluciones extremadamente diluidas y con relaciones desbalanceadas de ambos polielectrolitos, el proceso de agregación se puede detener a un nivel coloidal, lo que da como resultado los **PEC coloidalmente estables** (Kulkarni et al., 2016).

De acuerdo a Ankerfors (2012), la concepción general es que las partes internas del PEC coloidal constituyen un núcleo homogéneo de carga neutralizada, en el que prevalece la relación 1:1 y altos entrelazamientos, mientras que la capa externa consta de unas pocas capas de polielectrolito cuyas cargas no están completamente compensadas, dando al complejo su carga neta. Esta capa exterior de componente en exceso también estabiliza las partículas de una agregación secundaria adicional. Si la relación de mezcla molar se acerca a 1, o si se agrega sal, las partículas se desestabilizan y flocculan.

La mezcla de soluciones altamente concentradas de polielectrolitos de similar y alto peso molecular cerca de la relación estequiométrica forma sistemas de dos fases, que consisten en una fase líquida y una fase rica en PEC. Las propiedades reológicas de la fase rica en PEC dependen de las propiedades de los polielectrolitos y las concentraciones de sal y son sistemas viscoelásticos, y en tal caso se denominan **complejos de coacervatos** (Kulkarni et al., 2016).

Según Ankerfors (2012) un coacervato se forma cuando la unión mutua de dos polielectrolitos con carga opuesta es de fuerza moderada como resultado de una baja densidad de carga. El coacervato es una estructura líquida, móvil y reversible que generalmente se forma en dos fases, una rica en polímero y otra muy diluida.

García Carmona (2019) explica que, en la mayoría de los casos, la coacervación compleja ocurre cuando se mezclan soluciones de polielectrolito con carga opuesta bajo el efecto de uno de los siguientes factores: cambio de pH o temperatura, adición de un compuesto no solvente o electrolito, que provocan que las dos sustancias de tipo coloidal formen un complejo de solubilidad menor a la de los coloides en forma separada.

3.3.7.5 Factores que afectan la formación y estabilidad de partículas de PEC: aspectos experimentales críticos

Existen varios factores que afectan la formación y estabilidad de los PEC que se pueden dividir en tres grupos: parámetros estructurales, parámetros del medio y parámetros de la preparación. En el primer grupo están: estequiometría carga a carga, densidad de carga y peso molecular de los polielectrolitos. En el segundo grupo están: concentración de polielectrolitos, pH, fuerza iónica y

concentración de sales. Por último, en el tercer grupo están: modo de mezclado de las soluciones de polielectrolitos, orden de adición en el mezclado, relación de mezcla y tiempo de mezclado. La influencia de estos factores se discute en el trabajo de [Kulkarni et al. \(2016\)](#) y las correspondientes referencias que menciona.

3.3.7.6 Complejos de Quitosano-Alginato. Eficiencia en la remoción de colorantes textiles

Los grupos carboxilo (cargados negativamente) de las unidades de alginato de ácido manurónico y gulurónico pueden reaccionar principalmente por interacciones electrostáticas con los grupos amino cargados positivamente del quitosano para formar un PEC ([Ahmed & Ikram, 2017](#)).

El uso de alginato como polielectrolito aniónico natural para formar un PEC con quitosano es especialmente valioso debido a su alta naturaleza biodegradable, biocompatibilidad y estabilidad mecánica a valores de pH bajos donde el quitosano se disuelve fácilmente. Los complejos de polielectrolitos presentan una degradación parcial durante la hidrólisis. Sin embargo, la tasa de biodegradación de este complejo se puede regular cambiando la proporción de alginato y quitosano ([Ahmed & Ikram, 2017](#)).

Esto lo confirma el estudio de [Zeng et al. \(2019\)](#), el cual examinó la fabricación y caracterización de “**esponjas porosas**” de quitosano-alginato con estabilidad química frente a medios ácidos y potencial para la remediación ambiental de colorantes aniónicos.

Los autores afirman que el quitosano se ha considerado un excelente material de adsorción para la eliminación de colorantes ácidos de las aguas residuales debido a su alto contenido de grupos amino, pero que una de las principales preocupaciones al aplicarlo de esta manera es su solubilidad en medios ácidos. Además, la reticulación para mejorar la estabilidad de los adsorbentes basados en quitosano puede disminuir el número de grupos amino disponibles, lo que da como resultado una baja capacidad de adsorción. En su estudio, desarrollan un método novedoso para mejorar la estabilidad ácida de los adsorbentes a base de quitosano manteniendo la capacidad de adsorción de los grupos amino. El método consistió en la fabricación de “**esponjas porosas**” basadas en complejos de polielectrolitos quitosano-alginato (ajustando el pH en un rango de 5 a 5,5) seguido de un proceso de liofilización (**Figura 3.25**).

Investigaron las propiedades estructurales (tamaño de poro, porosidad y área superficial interna) de las esponjas resultantes a diferentes relaciones molares de quitosano-alginato (proporciones molares de quitosano a alginato de 1:2, 1:1,5, 1:1, 1,5:1 y 2:1) y encontraron que la variación de la relación molar de quitosano a alginato tiene un efecto débil sobre las propiedades estructurales de las esponjas preparadas ya que no obtienen diferencias estadísticamente significativas. Sin embargo, al probar las capacidades de adsorción a cada una de estas relaciones molares a pH 2 y 7 encontraron que las esponjas porosas a pH 2 exhibieron capacidades de adsorción significativamente más altas para el **Rojo Ácido B14 (modelo de colorante aniónico)** utilizado) y mejores tasas de decoloración que las de pH 7 (esto es lógico ya que el mecanismo principal de adsorción es electrostático y, a pH ácidos, hay una mayor cantidad de grupos amino protonados del quitosano que dejan la esponja cargada positivamente favorable para reaccionar con el tinte que se encuentra cargado negativamente por la ionización de sus grupos $-SO_3H$ en $-SO_3^-$ en solución acuosa). Además, al mismo pH, la capacidad de adsorción tendió a aumentar a medida de la relación molar de quitosano a alginato cambió de 1:2 a 2:1. Los resultados que obtuvieron fueron que las cantidades de colorante ácido adsorbido en las esponjas porosas en proporciones molares de 1:1 (capacidad de adsorción promedio de $1436.2 \pm 19.1 \text{ mg g}^{-1}$), 1.5:1 ($1468.9 \pm 16.3 \text{ mg g}^{-1}$), y 2:1 ($1486,9 \pm 17,5 \text{ mg g}^{-1}$) fueron significativamente más altos que los de las esponjas porosas en proporciones molares de 1:2 ($1076,1 \pm 20,9 \text{ mg g}^{-1}$) y 1:1,5 ($1178,6 \pm 19,8 \text{ mg g}^{-1}$).

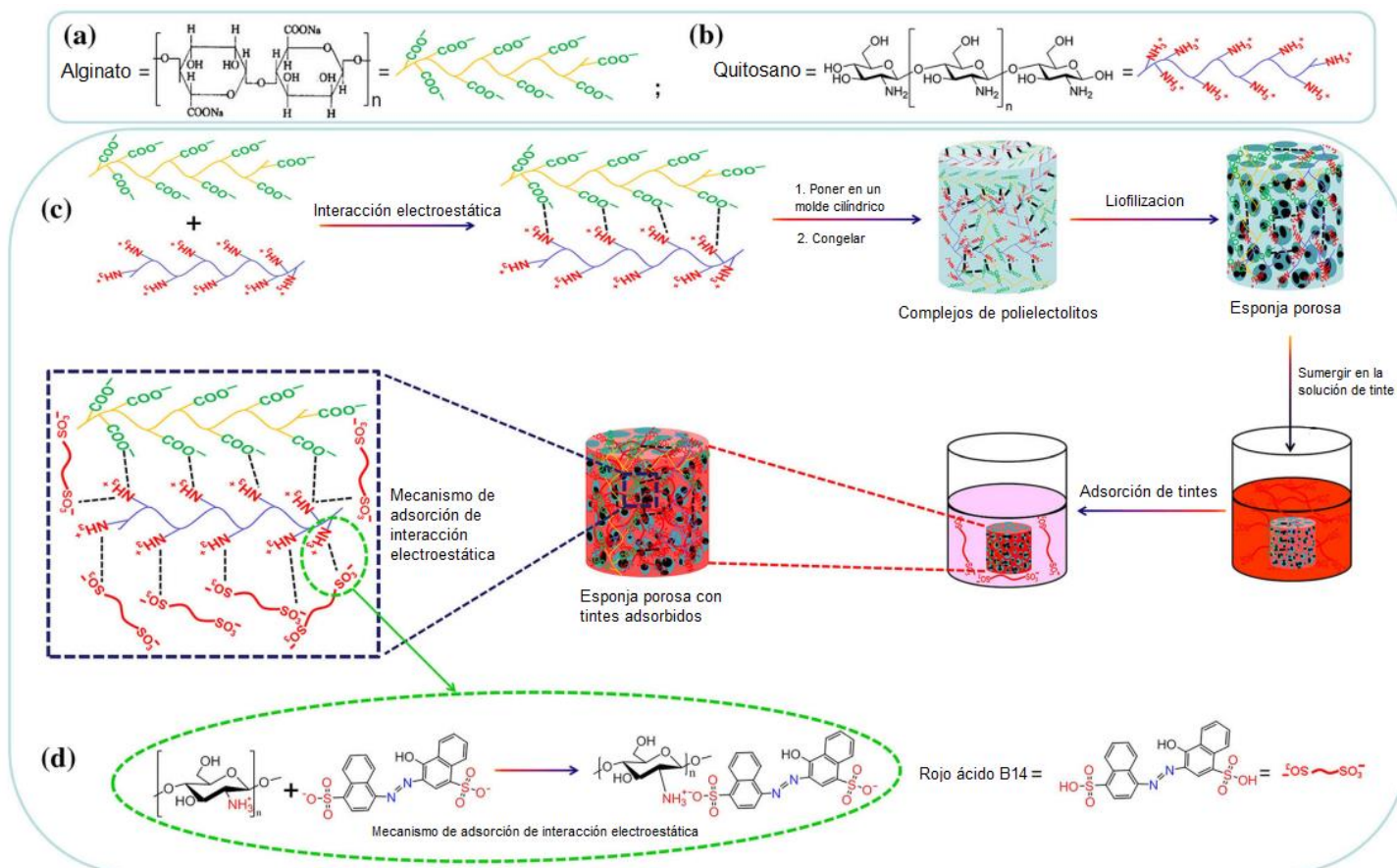


Figura 3.25: Esquema que ilustra las estrategias típicas para preparar esponjas porosas de quitosano-alginato para la eliminación de colorantes ácidos de una solución acuosa: **(a)** estructura del alginato, **(b)** estructura del quitosano, **(c)** método de fabricación de esponjas porosas de quitosano-alginato, y **(d)** estructura del Rojo Ácido B14 y mecanismo de adsorción electrostática entre las esponjas y el tinte ácido (adaptado de Zeng et al. (2019)).

Zeng et al. (2019) también realizaron estudios de reutilización de las esponjas y obtuvieron que el 80% de la capacidad de adsorción inicial se retuvo después de cinco ciclos de adsorción-desorción. En particular, la capacidad de adsorción de la esponja porosa después del quinto ciclo de regeneración ($1176,9 \pm 21,7 \text{ mg g}^{-1}$) fue todavía considerablemente mayor que la del carbón activado comercial (174 mg g^{-1}). Además, aunque la capacidad de adsorción disminuyó ligeramente, la arquitectura cilíndrica y la microestructura porosa de la esponja porosa se mantuvo.

Por lo tanto, las esponjas porosas fabricadas en este estudio muestran un gran potencial como adsorbentes renovables y reciclables de bajo costo para la remoción de colorantes ácidos en el tratamiento de aguas residuales.

El trabajo de Zeng et al. (2019) también es un ejemplo del uso de la medición del potencial zeta para confirmar el mecanismo de interacción adsorbato-adsorbente. Los potenciales zeta obtenidos mediante medidas electrocinéticas de la esponja porosa, Rojo Ácido B14 y la esponja después de la adsorción del tinte fueron $18,6 \pm 1,8$, $-21,8 \pm 1,2$ y $-5,43 \pm 3,5 \text{ mV}$, respectivamente. El potencial zeta negativo de la esponja porosa después de la adsorción del tinte sugirió que las esponjas porosas fabricadas adsorbieron moléculas de Rojo Ácido B14 cargadas negativamente debido a interacciones electrostáticas entre los grupos -SO_3^- del Rojo Ácido B14 y los grupos -NH_3^+ de la esponja.

3.3.7.7 Complejos de Quitosano-Pectina. Eficiencia en la remoción de colorantes textiles

La mezcla de solución ácida de quitosano y pectina forma una solución homogénea sin interacciones iónicas entre ellos, sin embargo, los complejos de polielectrolitos se pueden sintetizar ajustando el pH 5.5, lo que conduce a interacciones electrostáticas favorables entre los grupos carboxilo cargados negativamente de la pectina y los grupos amino cargados positivamente del quitosano. Por tanto, el grado de interacción puede ser regulado por el pH del medio (Ahmed & Ikram (Eds.), 2017).

El uso de PECs de quitosano-pectina para el desarrollo de adsorbentes para la remoción de colorantes está menos estudiado en comparación con los de quitosano-alginato. En un estudio reciente (Attallah & Mamdouh, 2021) desarrollan unas “**esponjas porosas**” basadas en PECs de quitosano-pectina por un método similar al del Zeng et al. (2019), pero con el agregado de nanobarras (o del inglés *nanorods*) magnéticas de Fe_3O_4 incorporadas dentro de la matriz polimérica de quitosano-pectina pudiendo formular el sistema adsorbente como esponja magnética.

El tamaño de partícula de las nanobarras magnéticas y su dispersión dentro de la matriz quitosano-pectina lo examinaron utilizando patrones TEM (*transmisión electron microscopy* o microscopía electrónica de transmisión), e imágenes SEM (*scanning electron microscope* o microscopio electrónico de barrido). Los resultados que obtuvieron a partir de los patrones TEM de las nanobarras magnéticas puras fueron una morfología uniforme con una longitud promedio de 300 nm y un diámetro promedio de 50 nm. Y luego, una vez incorporadas dentro de la red quitosano-pectina, resultaron tener una buena dispersión dentro de la estructura en forma de malla de la esponja manteniendo la uniformidad con una longitud promedio de 200nm. Los autores afirman que tal disminución en la longitud de las nanobarras se puede atribuir a la rotura de las mismas durante el proceso de reticulación de quitosano-pectina.

La idea del trabajo es que el sistema adsorbente propuesto tenga tanto las ventajas de la capacidad adsorbente del PEC de quitosano-pectina como las propiedades magnéticas de las nanobarras que otorgan la capacidad de separación magnética desde la solución acuosa. El **colorante modelo** utilizado en este trabajo fue el **tinte catiónico Azul de Metileno (AM)**. Estudiaron la influencia simultánea del pH, concentración inicial de AM y cantidad de adsorbente sobre la capacidad de adsorción de la esponja magnética utilizando la metodología de superficie de respuesta (o del inglés *response surface methodology*, RSM) con un número mínimo de experimentos.

Los resultados que obtuvieron del diseño de experimento fueron una capacidad de adsorción máxima a una concentración inicial de 150 mg/L de AM (de las tres evaluadas: 50, 100 y 150 mg/L), pH 7.0 (de los tres evaluados: 4, 7 y 10) y 0.5 g/L de adsorbente (de los tres evaluados: 0,5; 1; y 1,5 g/L) con un valor de 129 mg de AM por g de esponja magnética.

Attallah & Mamdouh (2021) también investigaron la reciclabilidad de la esponja magnética utilizando una solución de AM de 100 mg/L y 1,0 g/L de esponja magnética a pH 7,0. Los resultados de la eficiencia de adsorción de la esponja magnética que obtuvieron después de tres ciclos de adsorción-desorción fue del 85,6%, es decir, la capacidad de adsorción disminuyó ligeramente de 59,34 a 50,78 mg/g, indicando que se mantuvo relativamente una buena estabilidad de la estructura adsorbente.

En conclusión, Attallah & Mamdouh (2021) afirman que la esponja magnética desarrollada usando un enfoque verde mostró una capacidad aceptable de adsorción para los colorantes catiónicos usando AM como modelo y propone un nuevo enfoque potencial para aplicaciones de remoción de colorantes en el tratamiento de efluentes contaminados. Todos los factores estudiados mostraron efectos significativos sobre la adsorción de AM en la esponja magnética. El pH y la concentración inicial de AM tuvieron un impacto positivo en el proceso de adsorción, mientras que la cantidad de adsorbente tuvo un impacto negativo.

3.4 Carbón activado como sistema adsorbente

3.4.1 Definición

El carbón activado (**AC**, del inglés *activated carbon*) es un término común usado para describir materiales con base de carbono que han desarrollado una elevada área superficial, una estructura porosa interna, así como un amplio espectro de grupos funcionales oxigenados (González-García, 2018).

Por otro lado, la Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales (ASTM, del inglés *American Society for Testing and Materials*) define el carbón activado como una familia de sustancias carbonosas fabricadas mediante procesos que desarrollan porosidad. Un enfoque similar es adoptado por Fitzer et al. para IUPAC (1995) donde se indica simplemente que un carbón activado es un material poroso de carbono, un carbonizado el cual ha sido sometido a reacción con gases, a veces con la adición de productos químicos, por ejemplo $ZnCl_2$, antes, durante o después de la carbonización, para mejorar sus propiedades adsorbentes (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

3.4.2 Estructura

Para empezar de manera ordenada, antes de hablar de la teoría que intentó explicar la estructura de los AC, sus complicaciones y de los avances actuales, resulta relevante hablar primero sobre la estructura del grafito.

La forma más estable (alótropo) del carbono es la del grafito hexagonal (**Figura 3.26**). Todas las demás formas de carbono, cuando se tratan térmicamente, intentan evolucionar hacia esta estructura de mínima energía libre y máxima estabilidad. Cuando tiene éxito, como con los carbonos anisotrópicos (término que luego se explicará), este proceso se llama **grafitización**. Durante la grafitización, los aumentos en el orden estructural se producen por el movimiento de los átomos de carbono a través de superficies y bordes de capas de grafeno hasta sitios de energía reducida. No implica movimiento, dentro de la fase sólida, de capas enteras de grafeno, perfectas o no. Si el carbón de origen, aunque sea **grafitizable**, posee defectos estructurales importantes, entonces la energía de activación para su eliminación, al calentarse, es tan alta que imposibilita los cambios estructurales. Como resultado, el proceso de grafitización es limitado y el producto permanece como un grafito policristalino. Este “atrapamiento cinético”, como se le llama, está siempre presente en los materiales precursores y nunca se logra la realización de estructuras gráficas de calidad monocristalina a partir de formas de carbono (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

La IUPAC ha adoptado como criterio para considerar un material como grafito (o, más precisamente, como **carbón gráfico**), el requisito de que los grafenos que contiene deben disponerse paralelos entre sí en una red cristalina tridimensional (Bottani & Tascón, 2011).

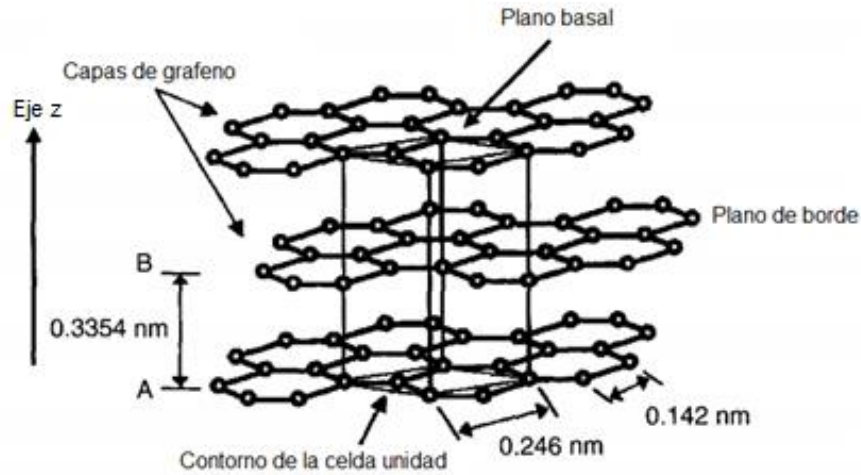


Figura 3.26: Estructura de grafito hexagonal, con unión plana trigonal dentro de las capas de grafeno (adaptado de Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

Estos términos de carbonos grafitizables y no grafitizables fueron introducidos por *Rosalind Elsie Franklin* (1950, 1951) que fue la primera en realizar un intento serio de comprender la estructura de los carbonos. Ella demostró que los carbonos se pueden dividir en dos clases distintas, a las que llamó “**grafitizables**” y “**no grafitizables**” (Harris, Liu & Suenaga, 2008) (Figura 3.27).

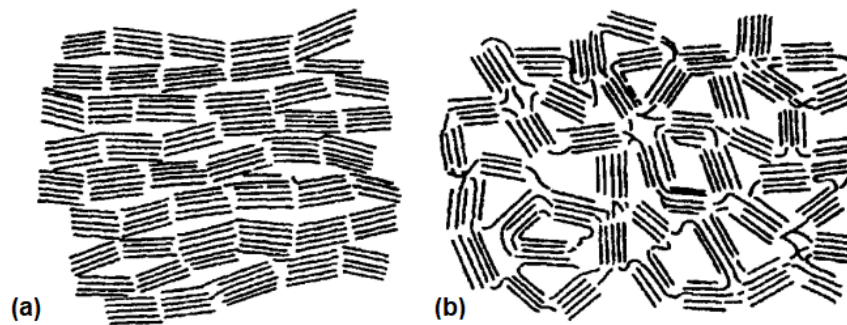


Figura 3.27: Esquemas originales de Franklin para carbonos grafitizables (a) y no grafitizables (b) (adaptado de Bottani & Tascón, 2011).

Es decir, la caracterización de los miembros de la familia de los carbonos se describe en términos de los límites de su orden estructural. Por un lado, están los carbonos que son grafiticos (pero no necesariamente de calidad monocristalina); es decir, que exhiben líneas de difracción de rayos X (XRD) de grafito tridimensional o se vuelven grafiticos al calentarse por encima de los 2000 °C. Estos son los llamados **carbonos anisotrópicos “grafitizables”** y en los que las capas de grafeno muestran una considerable planitud y apilamiento. Por otro lado, hay carbonos que siempre son no grafiticos, es decir, que nunca exhiben líneas XRD tridimensionales incluso después de calentarlos por encima de los 2000 °C. Estos son los llamados **carbonos isotrópicos “no grafitizables”** y todos los carbonos porosos entran en esta categoría (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

Por definición, un carbón no-grafitizable es un **carbón no-grafítico** (Húmpola, 2013). Los carbonos no grafitizables no presentan una estructura grafitica tridimensional de largo alcance, incluso si han

sido tratados térmicamente a temperaturas >2500 K, en el mencionado proceso de grafitización (Bottani & Tascón, 2011).

En otras palabras, los carbones no grafiticos pueden, a su vez, subdividirse en grafitizables y no grafitizables. Según el concepto de *Franklin*, los sólidos grafitizables contienen una serie de unidades orientadas de forma aproximadamente paralela entre sí (disposición pregrafítica). Sin embargo, en los sólidos no grafitizables, estas unidades están ordenadas al azar y entrecruzadas (sin especificar la naturaleza precisa de estos enlaces cruzados) por especies de carbono desordenadas. Se asumió que, al calentar a altas temperaturas, estos enlaces cruzados pueden romperse, pero la energía de activación necesaria para el movimiento de los cristales completos es alta y no se forma grafito. Este modelo ha sido (y sigue siendo) ampliamente aceptado por la comunidad del carbono, a pesar de que se considera demasiado simplificado, ya que en realidad se sabe que existe un continuo sin brecha entre situaciones extremas grafitizables y no grafitizables (Bottani & Tascón, 2011).

Posteriormente, la IUPAC estableció una definición de materiales no grafitizables (también denominados no grafitizantes) como "aquellos sólidos no grafiticos que no se transforman en carbono grafitico mediante un simple tratamiento térmico a temperaturas de hasta 3300 K y presión atmosférica o inferior" (es decir, mediante el proceso de grafitización). Esta definición es empírica y algo arbitraria. El tipo más representativo de carbones no grafitizables es el carbón del inglés llamado "char", definido como un producto de la carbonización de materia orgánica natural o sintética que no ha pasado por una etapa fluida durante la carbonización. Otras formas de carbón típicamente no grafitizables son el negro de carbón, el hollín, y de interés: **el carbón activado** (Bottani & Tascón, 2011).

La naturaleza compleja del AC es tal que aún hoy en día se sigue investigando para una correcta interpretación de su estructura, hasta el punto, de que existen autores que prefieren denominar a estos materiales como carbones nanoporosos desorganizados (Plaza Recobert, 2015).

Una primer teoría que intentó explicar la estructura de los AC es la **teoría de los "microcristales grafiticos"**. Según esta teoría el carbón activado consiste en "cristales elementales" de grafito apilados en una orientación aleatoria, siendo la porosidad el espacio entre estos "microcristales grafiticos" (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006). Bajo esta idea, se dice que la estructura "microcristalina" del carbón activado difiere de la del grafito en el espaciado entre las capas de grafeno: 0.335 nm en el caso del grafito, y entre 0.34 y 0.35 nm en el carbón activado. La orientación de dichas capas también es diferente, siendo desordenada en el carbón activado. Este desorden en las capas de "microcristales" es causado por la presencia de heteroátomos como el oxígeno y el hidrógeno, y por defectos cristalinos como los espacios vacíos o huecos vacantes en la red de los carbones activados (Bansal & Goyal, 2005). Esta estructura desordenada, sin embargo, no es amorfa. Se dice que en el AC hay un cierto orden bidimensional, pero no un orden grafitico tridimensional (Bottani & Tascón, 2011). Esta estructura fue denotada por *Biscoe* y *Warren* como estructura "turbostrática", la cual *Pantín-García* (2011) define como una estructura constituida por planos arbitrariamente rotados unos respecto a otros, con diferente grado de inclinación y sin orden tridimensional evidente (**Figura 3.28**).

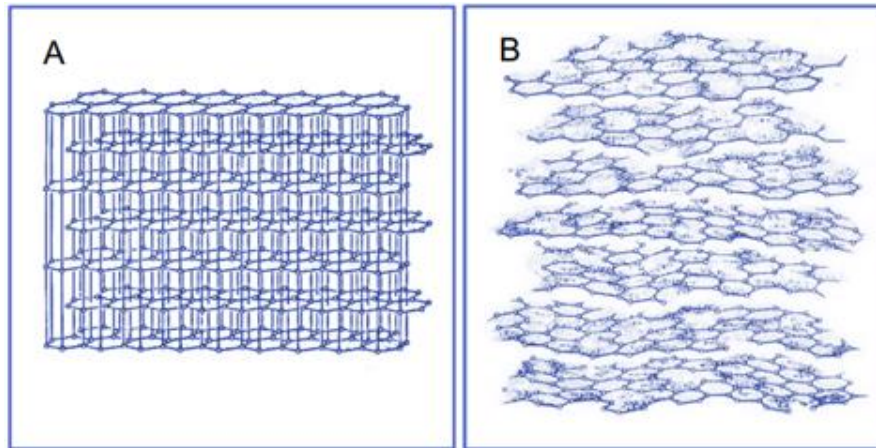


Figura 3.28: (A) Disposición de las capas de grafeno en el grafito y (B) disposición “turbostrática” propuesta en el carbón activado (Martín González, 2019).

Como explica Plaza Recobert (2015) en su tesis doctoral, la teoría de “microcristales grafiticos” describe la estructura del AC como un arreglo de microcristales grafiticos (de tamaño alrededor de 10 nm), constituidos por 2-4 láminas de grafeno defectivas las cuales, en microdominios, se disponen de forma paralela en una secuencia similar a la del grafito, pero que carecen de un verdadero orden cristalográfico en la dirección perpendicular a las mismas, ya que éstas se presentan curvadas, entrelazadas y desplazadas (la llamada estructura “turbostrática”). Estos microcristales se distribuyen al azar, entrelazándose entre ellos bien por débiles fuerzas de Van der Waals, sobre todo en zonas defectivas donde existen electrones desapareados, o covalentemente, mediante puentes de cadenas alifáticas (Plaza Recobert, 2015).

Si bien los términos “turbostrático” y “microcristales grafiticos” aparecen en la literatura su uso debe evitarse como bien indica Marsh & Rodríguez-Reinoso (2006). Actualmente se ha probado que la teoría de “microcristales grafiticos” no es un modelo apropiado ya que no puede explicar varios fenómenos observados en experimentos relacionados con la estructura del AC.

El término turbostrático, en un sentido, plantea el problema de la estructura asumiendo, en primer lugar, que hay capas identificables de átomos de carbono (en su forma más perfecta se llaman capas de grafeno) y que estas capas existen con cierto paralelismo, pero no están en una secuencia ABABAB ni en ninguna otra secuencia. En cambio, se asume que están orientados aleatoriamente entre sí. Esta definición, indica que todos los carbonos, aparte de los grafitos AB, son turbostráticos, incluidos los carbonos anisotrópicos grafitizables (pero no grafiticos) y los isotrópicos no grafitizables (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

Los términos **anisotrópico** e **isotrópico** forman la base de la caracterización de los carbonos y, en todo caso, se utilizan poco. Esta terminología se basa en su examen en un microscopio óptico que utiliza luz polarizada plana reflejada, preferiblemente con una placa retardadora, de una superficie pulida de carbono. Como el grafito es un sólido anisotrópico, con diferentes características estructurales a lo largo de los ejes ‘x’, ‘y’ y ‘z’, la calidad de la luz polarizada reflejada por la superficie pulida cambia a medida que la muestra de carbono se gira en la platina del microscopio. Esto se ve como cambios progresivos en áreas en blanco y negro o en cambios de color de azul a rojo en estas áreas (el fenómeno exhibido se denomina pleocroísmo o textura óptica) con la placa retardadora colocada en el microscopio óptico. Cuanto más grafitico es el carbono, más grandes son los tamaños de las áreas anisotrópicas, los tamaños más grandes se denominan dominios (> 20 μm de tamaño) y los tamaños más pequeños se denominan mosaicos (<5 μm de tamaño), respectivamente (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

Los materiales isotrópicos tienen propiedades que son independientes de la dirección de examen, dirección x, y o z. Como tales, aparecen con un color púrpura en el microscopio óptico de luz polarizada y este color no cambia con la rotación de la platina del microscopio. Por tanto, la reflectividad no es una propiedad relevante para los carbonos isotrópicos. Los carbonos isotrópicos porosos se identifican y distinguen fácilmente de los carbonos anisotrópicos mediante esta técnica (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

Marsh & Rodríguez-Reinoso (2006) afirman que el concepto de cristales, microcristales, grafiticos o de otro tipo, no puede considerarse favorablemente y el uso de este concepto puede no haber sido una ventaja para una comprensión realista de la estructura en el AC. De hecho, puede haber dado lugar a graves malentendidos sobre la estructura del AC. Los autores niegan la existencia de tales microcristales grafiticos por evidencia de varios experimentos cuyos resultados no pueden explicarse por este modelo.

La naturaleza compleja del carbón activado es tal que requiere la evaluación y el contraste de muchos modelos (cada uno con sus limitaciones), para ayudar a obtener una comprensión, de su estructura y porosidad (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006). Una descripción de estos modelos puede encontrarse en el libro *Activated Carbon* de Marsh & Rodríguez-Reinoso (2006).

Lo cierto es que, a pesar de su enorme importancia comercial en la purificación del aire y el agua, se desconoce la estructura atómica precisa del AC. Los métodos de difracción se han aplicado ampliamente al estudio de carbonos microporosos, pero no pueden proporcionar una identificación inequívoca de su estructura (Harris et al., 2008).

Una idea posterior a la de *Franklin* fue que los enlaces cruzados en los carbonos no grafitizables podrían consistir en dominios que contienen átomos con hibridación sp^3 , pero esto tuvo que descartarse cuando los estudios de difracción de neutrones mostraron que los carbonos no grafitizables consisten en su totalidad en átomos sp^2 . Una sugerencia mucho más reciente es que el carbón no grafitizable tiene una estructura relacionada con la de los fullerenos, en otras palabras, que consiste en fragmentos curvados que contienen anillos pentagonales, hexagonales y otros anillos no hexagonales, como se ilustra en la **Figura 3.29**. Tal estructura explicaría la microporosidad del carbono y muchas de sus otras propiedades. Sin embargo, obtener apoyo experimental directo para esta hipótesis es extraordinariamente difícil (Harris et al., 2008).

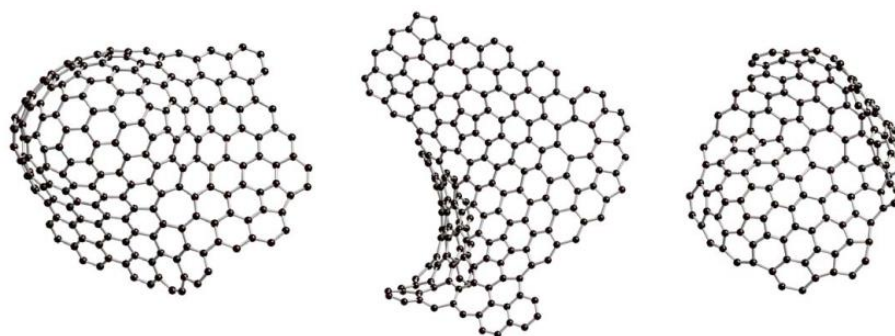


Figura 3.29: Ilustración de fragmentos de carbono curvados, que contienen anillos pentagonales, hexagonales y heptagonales (Harris et al., 2008).

3.4.3 Propiedades físicas y porosidad

La porosidad es la propiedad física principal que caracteriza a los carbones activados (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006).

La porosidad se crea durante el proceso de carbonización de un precursor macromolecular orgánico (como la celulosa y la lignina). La eliminación de moléculas pequeñas (los volátiles) provoca "distorsiones" dentro de la estructura del precursor original al mismo tiempo que se eliminan los átomos de hidrógeno y oxígeno. Las estructuras "esqueléticas" resultantes se vuelven extremadamente inestables y los átomos de carbono dentro de estas estructuras se combinarán con otros átomos de carbono cercanos para crear posiciones de máxima estabilidad (mínima energía) en la medida en que lo permita la esteoquímica disponible (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

La estructura porosa en los carbones activados está formada por poros de diferentes tamaños, los que son clasificados de acuerdo a las recomendaciones de la IUPAC en macro, meso y microporos como ya se mencionó en la sección 3.2 (Figura 3.30). La porosidad de los carbones activados es principalmente microporosidad la cual es esencialmente espacio molecular, es decir, espacio con las dimensiones de átomos y moléculas dentro de la red de átomos de carbono.

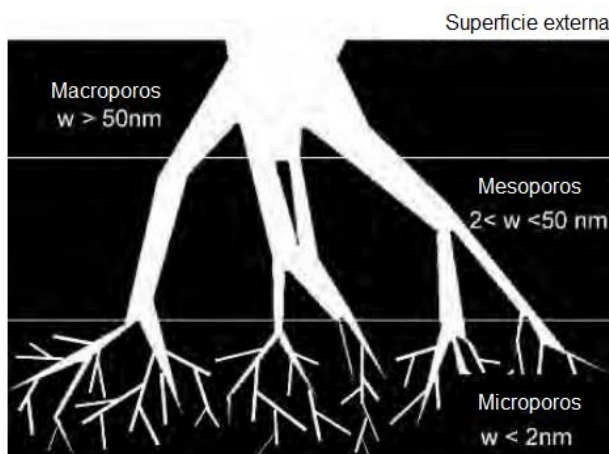


Figura 3.30: Representación esquemática de la distribución porosa en un adsorbente de carbón activado, donde "w" es el ancho de poro (adaptado de Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006).

El concepto de una red de capas no planas de átomos de carbono unidos entre sí (con algunos átomos de carbono individuales unidos linealmente) que constituyen la muestra de carbono completa es fundamental para comprender la porosidad en tales carbones microporosos. Este concepto exige entonces que el espacio molecular (microporosidad) debe constituir igualmente parte de toda la muestra de carbono. Es decir, existe una red continua de porosidad y es dentro de esta red porosa que existen las micro y mesoporosidades. La macroporosidad, $> 50\text{ nm}$, se considera una superficie abierta y solo ayuda con el transporte del adsorbente al interior de las partículas de carbono, donde la adsorción tiene lugar principalmente en los microporos.

Los carbones microporosos tienen una estructura única que esencialmente es una red tridimensional, o "laberinto" de átomos de carbono, algunos en arreglos hexagonales y otros como átomos de carbono individuales unidos entre sí de manera extremadamente estrecha pero no empaquetados. Esta disposición de enlace da como resultado un espacio que existe entre los átomos para crear un "pasaje" tridimensional interconectado en el que cada unidad espacial tiene una conexión con todas las demás dentro del carbón.

Las dimensiones del “pasaje” (ancho), es decir, del microporo, son las de las moléculas, alrededor de 0,5 nm, de modo que cualquier molécula que entre en este espacio está sujeta a intensas fuerzas de dispersión de los átomos de carbono (alrededor de ocho por espacio) que forman la "superficie" del espacio. Estas fuerzas pueden "atrapar" la molécula por períodos de tiempo mucho más largos que en una superficie abierta y así se genera el fenómeno de adsorción física de gases.

El sitio, lugar o espacio donde una molécula puede quedar atrapada (adsorbida) se denomina sitio de adsorción. Estos sitios de adsorción pueden modificarse en términos de su tamaño (ensanchados o estrechos) y en términos de su composición química. La superficie se puede unir a hidrógeno, oxígeno, cloro, nitrógeno, etc. para alterar la polaridad de la superficie. Cambiar esta polaridad puede mejorar el proceso de adsorción de moléculas polares.

Básicamente, el concepto de sitio de adsorción es idéntico tanto para la quimisorción como para la adsorción física, siendo la diferencia los tiempos de residencia de la molécula adsorbida. En la quimisorción, la formación de enlaces estabiliza el sistema quimisorbido; en la adsorción física, es el potencial de adsorción en la ubicación del sitio el que constituye el control efectivo (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

La **Tabla 3.8** muestra algunas propiedades físicas del carbón activado comparadas con otros adsorbentes industriales comunes.

Tabla 3.8: Propiedades físicas de algunos adsorbentes industriales (Fuente: de Haan et al., 2020; Tien, 2018).

Adsorbente	Densidad de partícula (ρ_p) g cm ⁻³	Porosidad de partícula (ϵ_p)	Área superficial interna (m ² g ⁻¹)
Carbón activado	0,5-0,9	0,4-0,7	200-2000
Sílica gel	0,7-1	0,4-0,7	200-900
Alúmina activada	0,65-1	0,5-0,77	200-400
Zeolitas sintéticas	0,7	0,2-0,5	200-600
Adsorbente polimérico	0,4-0,6	0,4-0,6	100-700

3.4.4 Propiedades químicas

Las propiedades adsorbentes de un AC, son por supuesto, también función de su composición química (Húmpola, 2013). Ya se ha señalado que un área superficial interna elevada y una distribución adecuada del tamaño de los poros son condiciones necesarias para que un adsorbente de carbono funcione bien en una aplicación particular. Sin embargo, existen muchos ejemplos de carbones con características texturales similares, que muestran una capacidad de adsorción muy diferente para el mismo adsorbato. La razón de estos diferentes comportamientos es que una textura porosa adecuada es una condición necesaria pero no suficiente para la optimización de la capacidad de adsorción de los AC. También debe tenerse en cuenta la naturaleza y la cantidad de grupos superficiales que pueden estar presentes en las superficies del carbón (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006).

Los modelos mencionados por Marsh & Rodríguez-Reinoso (2006) para ayudar a comprender la estructura y porosidad de los AC solo contienen átomos de carbono. En realidad, los AC contienen otros elementos, conocidos como heteroátomos, como hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre, principalmente, así como materia mineral inorgánica si el carbón tiene un origen natural como la cáscara de nuez (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006). Estos grupos pueden proceder del material original, ser introducidos en el proceso de activación, y/o en el tratamiento de la muestra luego de la activación (Húmpola, 2013).

Los átomos de carbono ubicados en los bordes de los planos basales son átomos de carbono insaturados, que poseen electrones desapareados. Estos sitios suelen estar unidos a los heteroátomos mencionados dando lugar a grupos superficiales (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006). Entre estos grupos, los grupos superficiales que contienen oxígeno son, con mucho, los más comunes en los carbones, debido a la tendencia de los carbones a oxidarse incluso a temperatura ambiente (Húmpola, 2013). En particular, los AC tienen un área de borde relativamente grande, lo que da como resultado una fuerte predisposición a la quimisorción de oxígeno. Por tanto, el oxígeno molecular puede disociarse en átomos que reaccionan químicamente con los átomos de carbono para formar compuestos de oxígeno superficiales. Este proceso de oxidación es particularmente significativo a medida que aumenta la temperatura de reacción, pero también a temperatura ambiente para los carbones previamente tratados a altas temperaturas, que presentan una superficie altamente reactiva (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006).

Con respecto a los demás heteroátomos, el hidrógeno está unido a los átomos del borde, pero el oxígeno, el nitrógeno y el azufre se pueden unir tanto en los bordes de las capas de grafeno como en el anillo dentro de las capas de grafeno (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006). Por otro lado, los átomos de carbono de los planos basales, poseen orbitales π que contienen electrones más o menos deslocalizados dentro de estos planos basales. La presencia o ausencia de los grupos superficiales, así como el mayor o menor grado de deslocalización de los electrones π afecta a las interacciones del carbón con otros elementos o compuestos (Húmpola, 2013). Es decir, todos estos heteroátomos influyen en las propiedades de los carbones de varias formas, pero la mayor influencia proviene de la presencia de oxígeno, en particular oxígeno unido a los bordes. Una aplicación industrial eficaz de los carbones activados requiere una comprensión, en particular, de estos complejos de oxígeno de la superficie (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

Los diversos tipos de grupos funcionales de oxígeno que se encuentran en las superficies de los carbones, debido a la electronegatividad de los átomos de oxígeno, poseen momentos dipolares y su presencia tiene un marcado efecto sobre las formas de las isothermas de adsorción de los adsorbatos polares. Esta influencia es de singular importancia para los sistemas que utilizan la adsorción en solución, en particular la adsorción desde soluciones acuosas donde las moléculas de agua se adsorben competitivamente en los sitios de los complejos de oxígeno superficiales. Por tanto, es de cierta importancia que las superficies de los carbones activados se analicen en términos de cantidades de oxígeno presentes e igualmente en términos de la composición química de las diversas formas de oxígeno que están presentes, conocidas colectivamente como complejos de oxígeno superficiales (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006) (Figura 3.31).

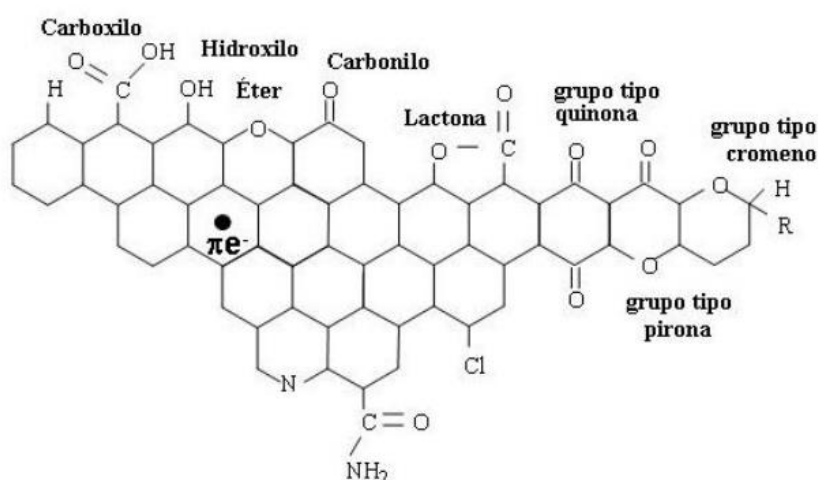


Figura 3.31: Representación esquemática de los grupos funcionales superficiales de oxígeno que se encuentran generalmente en un carbón (Húmpola, 2013).

Por supuesto, no todas estas funcionalidades están presentes al mismo tiempo en un AC. La naturaleza y cantidad de los diferentes grupos funcionales de oxígeno en la superficie de un carbón puede variar dependiendo de las condiciones de oxidación (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006).

Los grupos superficiales oxigenados no se forman exclusivamente por reacción con oxígeno, sino que otros agentes oxidantes producen el mismo efecto (O_3 , N_2O , NO , CO_2 , etc.); lo mismo que soluciones oxidantes (HNO_3 , $NaClO$, H_2O_2 , etc.) (Húmpola, 2013). Por lo tanto, la química superficial de los AC se puede modificar mediante oxidación con diferentes agentes para crear funcionalidades de oxígeno o mediante tratamiento térmico para eliminarlos de forma selectiva o completa dependiendo de las temperaturas utilizadas (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006).

Los sitios de superficie asociados con grupos funcionales representan una pequeña proporción de la superficie total. Sin embargo, pequeñas variaciones en la naturaleza química de un carbón activado pueden producir cambios importantes en su capacidad de adsorción. La importancia de los grupos superficiales radica en el hecho de que su presencia o ausencia puede tener un efecto importante en la interacción de los carbones con diferentes adsorbatos. Deben considerarse dos efectos principales (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006).

Uno es la modificación del **carácter hidrofóbico/hidrofílico del carbón**. Los carbones son, en general, de naturaleza hidrofóbica. Sin embargo, la presencia de grupos superficiales polares que contienen oxígeno provoca una disminución de la hidrofobicidad, ya que las moléculas de agua pueden formar enlaces de hidrógeno con los átomos de oxígeno de la superficie del carbono. Estas moléculas, a su vez, pueden formar nuevos enlaces de hidrógeno con nuevas moléculas de agua. El mecanismo se esquematiza en la **Figura 3.32**. De esta forma se aumenta el carácter hidrofílico y la “mojabilidad” de los carbones. En el caso de la adsorción de compuestos en fase acuosa esto podría resultar beneficioso. En el caso de la adsorción de los compuestos en una corriente gaseosa, la presencia de funcionalidades de oxígeno puede ser perjudicial ya que la adsorción de humedad (moléculas de agua) puede bloquear el acceso del adsorbato a una parte de los microporos, perjudicando así la capacidad de adsorción del AC (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006).

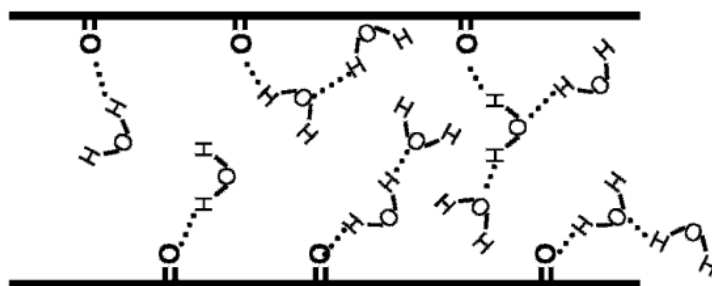


Figura 3.32: Aumento del carácter hidrofílico de una superficie de carbón como consecuencia de la presencia de grupos superficiales que contienen oxígeno (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006).

El otro efecto importante de los grupos superficiales es la influencia que tienen sobre el **carácter ácido o básico de los carbones**. Los carbones activados son anfóteros por naturaleza, lo cual significa que en la superficie del carbón coexisten grupos superficiales de carácter ácido y grupos superficiales de carácter básico. Así, los grupos carboxilo, hidroxilo y lactona se comportan como grupos ácidos. Sin embargo, la naturaleza de los sitios básicos de los carbones activados es más controvertida. En general, se admite que los grupos similares a pirona y cromeno, entre los grupos funcionales de oxígeno, y los electrones π deslocalizados de los planos basales son los principales sitios básicos que ocurren en una superficie de carbón activado, aunque algunas funcionalidades que contienen nitrógeno también pueden comportarse como sitios básicos. Sin embargo, si los

grupos básicos que contienen oxígeno tienen un mayor impacto en la basicidad del carbón activado que los electrones π deslocalizados del plano basal es un problema que solo puede resolverse después de una evaluación de la concentración relativa de los diferentes tipos de grupos y sus fuerzas como bases (pK_b) en la superficie del carbón. Desafortunadamente, estos dos valores no se pueden determinar fácilmente. Del mismo modo, que un carbón sea globalmente ácido o básico dependerá tanto de la concentración de estos grupos como de la fuerza como ácido o base de los mismos. De forma intuitiva, se puede deducir que un carbón de tipo básico será preferible para la adsorción de compuestos ácidos que un carbón de tipo ácido y viceversa. Otro factor a considerar es el pH del medio en relación al punto de carga cero (pH_{ZPC}) del carbón activado (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006), como ya se explicó en el capítulo 3.3 de adsorción.

Dado que el modificar el pH de los efluentes contaminantes no siempre resulta sencillo es preferible optimizar la química superficial del AC teniendo en cuenta los criterios anteriores para que la adsorción sea máxima. Optimizar la textura porosa y química superficial de un AC no siempre es una tarea sencilla, si tenemos en cuenta que la textura porosa y la química superficiales pueden estar interrelacionadas. Por ejemplo, como ya mencionamos, un aumento en el contenido en grupos superficiales oxigenados puede modificar la textura porosa de un carbón ya que se pueden bloquear parte de los microporos, lo que disminuye la accesibilidad al sistema poroso. Un tratamiento térmico a temperaturas elevadas para eliminar grupos superficiales puede también producir un colapso de la textura porosa disminuyendo también el volumen de poros. Así, a veces puede ser necesario llegar a situaciones de compromiso cuando se pretenda optimizar la textura porosa y química superficial de un carbón (Húmpola, 2013).

3.4.5 Obtención de carbón activado

Además de mostrar un mejor rendimiento y estabilidad en términos de adsorción en comparación con otros adsorbentes como zeolita, arcillas y polímeros (Reza et al., 2020), una de las principales ventajas del AC frente a otros adsorbentes es que es un material extremadamente versátil en cuanto a la materia prima empleada en su producción (**precursor**). Así, cualquier material, subproducto y/o residuo que contenga un cierto contenido en materia carbonosa puede ser usado para la producción de AC. Pueden emplearse desde carbones minerales, madera, residuos lignocelulósicos, residuos domésticos (papel, cartón, plásticos) hasta residuos industriales (industrias petrolíferas, carboquímica, celulosa, etc.) (Plaza Recobert, 2015). Ahora bien, la calidad final del AC depende en gran medida del tipo de precursor, es decir, el material de partida que se seleccione afectará a las propiedades finales del AC resultante (Martín González, 2019). El rendimiento final en la producción también es otro aspecto a considerar a la hora de la elección del precursor (Plaza Recobert, 2015). De esta manera, los precursores deben contar con una serie de requisitos mínimos (Martín González, 2019):

- El precursor no debe pasar por una etapa fluida o pseudofluida durante su procesamiento térmico, ya que podría dar lugar a una estructura final ordenada, contraria a la estructura del AC.
- Los precursores termoplásticos tampoco son recomendables, ya que se funden al elevar la temperatura, perdiendo su forma inicial y su tamaño de partícula.
- Los materiales de partida deben presentar un elevado contenido en carbono fijo, ya que este elemento es, en definitiva, el esqueleto del AC.
- El contenido inorgánico ha de ser reducido, ya que la presencia de fracción mineral afecta, entre otras cosas, a la capacidad de adsorción.

- La materia prima ha de contar, en lo posible, con buena disponibilidad, accesibilidad y bajo precio, para garantizar un precio estable y competitivo del producto final.

Por lo general, los AC se producen a partir de recursos finitos como carbones minerales (en inglés *coal*, fundamentalmente lignitos, por su elevado contenido de carbono y mayor facilidad para desarrollar una estructura porosa), turba y materiales residuales de petróleo. No obstante, no son materias primas baratas, ni tampoco están disponibles en todas las partes del planeta. La alta demanda y las necesidades han llevado al descubrimiento de recursos más baratos, ecológicos, sostenibles, de origen renovable y/o que su aprovechamiento implique un beneficio ambiental adicional para la producción de AC. Así, en las últimas décadas surgió un interés en el **biocarbonizado** (*biochar*) producido a partir del tratamiento térmico de **biomasa**, que luego puede ser convertido en AC (Reza et al., 2020; Plaza Recobert, 2015; Martín González, 2019).

3.4.6 Producción de AC a partir de biomasa

La utilización de biomasa para producir AC es un enfoque inteligente en la estrategia de control de la contaminación de dos maneras. Primero, puede fijar el carbono de la biomasa que impide la producción de CO₂ o CH₄; y en segundo lugar, el AC producido es ambientalmente benigno y puede entrar en el proceso del ciclo natural del carbono (Danish, & Ahmad, 2018).

Usando el mismo precursor, se pueden producir diferentes tipos de AC mediante la activación de agentes en diferentes condiciones de operación. El AC se puede producir mediante la **activación física, química, fisicoquímica y asistida por microondas** del biocarbonizado y biomasa. La activación física consiste en calor y gas (vapor, CO₂, N₂ o mezcla), la activación química se realiza mediante agentes químicos (ácido, base, óxidos, metal alcalino), la activación fisicoquímica involucra tanto calor como agentes químicos y la activación asistida por microondas es por radiación de microondas. La activación depende del tamaño de partícula, el tiempo de retención, la relación de impregnación, la configuración del procedimiento, el período de activación, las propiedades del precursor y las sustancias químicas (Reza et al., 2020).

Por lo general, el precursor requiere algún **pretratamiento** antes de proceder a su activación. Lo habitual, es someterlo a trituración y tamizado, a fin de conseguir un tamaño de partícula adecuado para la siguiente etapa del proceso. En ocasiones, una fase de lavado con agua o ácido es requerida, para eliminar impurezas y reducir la fracción mineral (Martín González, 2019).

Las etapas siguientes son la **carbonización** y la **activación** propiamente dicha. Durante el proceso de carbonización, los componentes de la biomasa sufren diferentes reacciones de descomposición a diferentes temperaturas, dando lugar a diversos materiales ricos en carbono con diferentes propiedades y una alta estabilidad térmica. Durante la etapa de activación, el material rico en carbono se oxida para desarrollar el área superficial, mejorar la capacidad de adsorción y formar grupos funcionales en la superficie. El área superficial, la distribución del tamaño de los poros y la química de la superficie dependen de las temperaturas y los tiempos de reacción de ambos pasos, así como del tipo de agente activador (Correa & Kruse, 2018).

3.4.6.1 Carbonización

La **carbonización**, es la degradación térmica de un material carbonoso, por lo general, en atmósfera inerte, donde tiene lugar la volatilización parcial o total del mismo (Martín González, 2019). En otras palabras, la carbonización es la pirólisis de las materias primas en un horno bajo purga de N₂ en una atmósfera inerte para eliminar especies volátiles que no son de carbono como nitrógeno, oxígeno e

hidrógeno y mejorar el contenido de carbono fijo para producir el biocarbonizado. La temperatura de carbonización es el parámetro más importante ya que tiene el efecto más significativo en el proceso, seguido de la velocidad de calentamiento, la cantidad de gas inerte y su velocidad de flujo y, por último, el tiempo de residencia de la carbonización (Reza et al., 2020).

El resultado de la carbonización de la biomasa son 2 fases bien diferenciadas: una fracción gaseosa (gases y alquitranes²⁷) y una fracción sólida rica en carbono, denominada **carbonizado** (*char*), como se muestra en la **Figura 3.33** (Martín González, 2019).

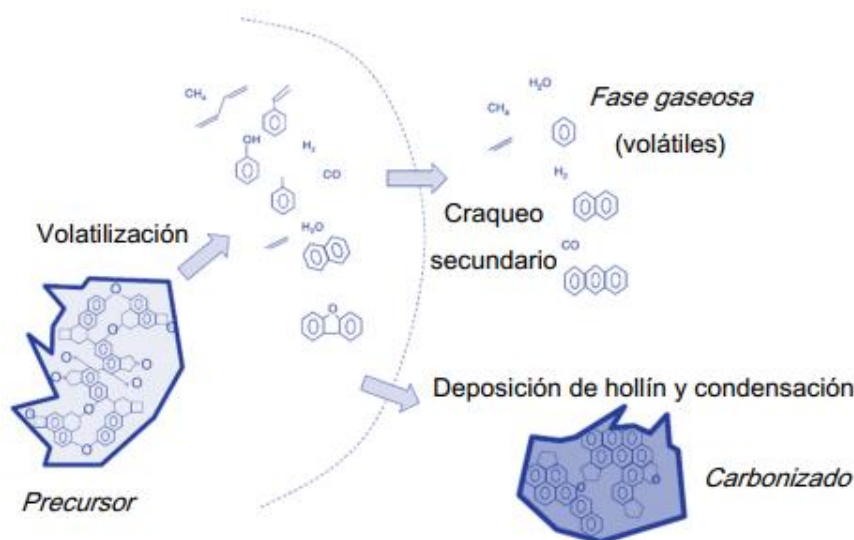


Figura 3.33: Representación del proceso de carbonización (Martín González, 2019).

De esta manera, la materia prima tras su descomposición pirolítica se distribuye en tres fracciones de productos: carbonizado (15-20 % peso), alquitranes (60-65 % peso) y gases (CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , etc., más vapor de agua) (20-25 % peso) (Plaza Recobert, 2015). La fase objetivo en la síntesis del AC es, evidentemente, el carbonizado y por lo tanto uno de los objetivos de la carbonización es maximizar esta fracción. El carbonizado presenta un mayor contenido en carbono (en función de la temperatura final alcanzada, puede ser de un 80-95 % en contenido en carbono (Plaza Recobert, 2015)) y una mayor aromaticidad en comparación con el precursor. En su estructura desordenada se forman los microporos que, a menudo, no son accesibles desde el exterior debido a que la red meso-macroporosa se encuentra bloqueada por la deposición de hollín, en especial, cuando la carbonización se desarrolla a alta temperatura y a una elevada velocidad de calentamiento. Por tanto, el carbonizado presenta una porosidad incipiente, y no puede ser utilizado directamente como adsorbente, requiere que su estructura porosa sea liberada, activada (Martín González, 2019).

El análisis del proceso de pirólisis en **precursores lignocelulósicos, como suelen ser los residuos agroindustriales** y los residuos vegetales (Martín González, 2019), es extremadamente complejo, lo cual es consecuencia de la propia complejidad química-estructural de las macromoléculas orgánicas que lo constituyen. De manera generalizada, estas macromoléculas se pueden clasificar en tres grandes grupos: hemicelulosa, celulosa y lignina. Dada la distinta estructura química que presentan, su comportamiento termoquímico también será diferente, de manera que las numerosas reacciones químicas que tienen lugar (deshidratación, despolimerizaciones, rotura de enlaces, formación de nuevos enlaces) tendrán lugar a diferentes rangos de temperaturas. Así, la

²⁷ Especies de elevado peso molecular, volátiles a las temperaturas de la carbonización pero que condensan a menores temperaturas (Plaza Recobert, 2015).

hemicelulosa es la menos estable térmicamente, degradándose rápidamente entre 200-350 °C. La celulosa presenta una mayor estabilidad, pero también se degrada rápidamente en el rango de temperaturas 300-400 °C. En cambio, la lignina se descompone lentamente en un intervalo amplio de temperaturas 200-500 °C, siendo el componente que más contribuye en el rendimiento del carbonizado (Plaza Recobert, 2015).

Para obtener el biocarbonizado, la velocidad de calentamiento debe ser lenta y la temperatura de reacción debe ser más alta que la temperatura a la que la fracción orgánica del precursor se ha convertido completamente en el carbonizado. En el caso de la biomasa, esta temperatura suele estar por encima de los 550 °C. Por debajo de esta temperatura, el producto sólido contendrá una fracción de celulosa sin convertir (o incluso hemicelulosa si la temperatura de reacción es considerablemente baja). Esto significa que el producto sólido tendrá un contenido de oxígeno e hidrógeno relativamente alto y será térmicamente inestable. Después de la pirólisis de la biomasa a temperaturas cercanas a los 550 °C, el carbonizado obtenido está compuesto por una matriz de carbono y un bajo contenido de sustancias orgánicas (fracción de lignina restante sin descomponer). Cuando el carbonizado se expone a temperaturas superiores a 550 °C, no solo la fracción orgánica restante se convierte en carbonizado, sino que la matriz de carbono también se somete a un proceso de aromatización que aumenta su grado de cristalinidad y estabilidad térmica (nunca se llega a una estructura completamente cristalina dado que se trata de materiales no grafitizables) (Correa & Kruse, 2018).

3.4.6.2 Carbonización Hidrotermal (HTC)

El proceso de carbonización hidrotermal ha despertado un gran interés en los últimos años, por tratarse de un método ecológico para la obtención de materiales carbonosos. El método de fabricación se diferencia del método de pirólisis clásico por su menor consumo de energía para carbonizar biomasa húmeda, mayor rendimiento y drástica reducción de emisiones contaminantes (Bonilla-Petriciolet et al., 2017). La razón es que el agua se utiliza como medio de reacción (y como reactivo). En consecuencia, el agua no debe evaporarse antes de que ocurran las reacciones de descomposición (Correa & Kruse, 2018). Es decir, el método consiste en calentar un material orgánico en presencia de agua en un recipiente cerrado a temperaturas superiores a 100 °C. La presión generada por el vapor de agua junto a un suministro de calor da lugar a las reacciones necesarias para formar el **carbonizado hidrotermal** (*hydrochar*) (Bonilla-Petriciolet et al., 2017). También es un mejor proceso de carbonización para biomasa con un tamaño de partícula pequeño (por ejemplo, aserrín de madera) en comparación con la pirólisis, ya que la pirólisis de material particulado pequeño conduce a bajos rendimientos de carbonizado (Correa & Kruse, 2018).

A diferencia de la pirólisis, la biomasa se descompone de forma incompleta durante la HTC y los productos son: un material sólido rico en carbono (*hydrochar*), una fase gaseosa compuesta principalmente de CO₂, agua y compuestos solubles en agua (Correa & Kruse, 2018).

Los carbonizados hidrotermales tienen un grado de carbonización más bajo en comparación con los carbonizados obtenidos por pirólisis (*pyrochar*) y en consecuencia presentan una baja estabilidad térmica. Por otro lado, los carbonizados hidrotermales tienen un mayor contenido de oxígeno e hidrógeno que los carbonizados pirolíticos, por lo que tienen una química superficial más rica. En cuanto a la morfología, el carbonizado hidrotermal suele ser un polvo con un tamaño de partícula pequeño, mientras que el carbonizado pirolítico normalmente retiene la estructura del material original. Al ser un polvo, el carbonizado hidrotermal es un precursor interesante para producir AC en polvo, ya que representa hasta el 48% del mercado (Correa & Kruse, 2018). La mayor desventaja de los carbonizados hidrotermales es que tienen una baja porosidad, por lo que la etapa de activación para mejorar esta propiedad es muy importante (Bonilla-Petriciolet et al., 2017).

Por una descripción detallada del proceso de HTC puede consultarse el capítulo 4 del libro *Adsorption processes for water treatment and purification* de [Bonilla-Petriciolet et al. \(2017\)](#) y el review de [Correa & Kruse \(2018\)](#).

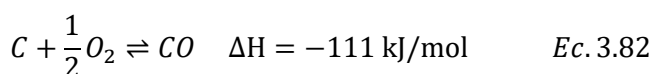
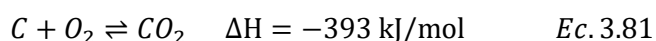
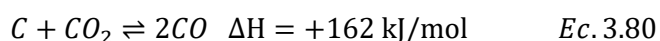
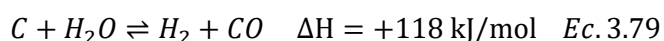
3.4.6.3 Activación

Como el biocarbonizado obtenido luego de la carbonización presenta una baja capacidad de adsorción, un proceso de activación es esencial para mejorar el volumen de los poros, el diámetro de los poros y el área superficial. Dependiendo del tipo de activación, la activación puede ser un proceso previo a la carbonización o posterior a la carbonización para la eliminación de sustancias alquitranadas depositadas en el biocarbonizado, para ayudar a mejorar la porosidad y proporcionar áreas superficiales elevadas para los AC ([Reza et al., 2020](#)).

La activación del carbón comienza con la eliminación de sustancias alquitranadas depositadas que resultan en el bloqueo de los poros y para ayudar a facilitar la reacción del agente activador con el biocarbonizado. Para el desarrollo de estructuras porosas, la temperatura y el tiempo de activación se convierten en los dos parámetros más importantes a tener en cuenta ([Reza et al., 2020](#)).

3.4.6.4 Activación física

La activación física tradicional consiste en una reacción gas-sólido de gasificación a altas temperaturas, donde gases oxidantes (agentes activantes) reaccionan con los átomos de carbono del carbonizado, extrayéndolos de la estructura como CO o CO₂ ([Plaza Recobert, 2015](#)). Es decir, el vapor o gas reacciona con los átomos de carbono, eliminando parte de masa de la superficie interna del sólido, dando lugar a un material con una estructura microporosa muy desarrollada ([Martín González, 2019](#)). Los agentes activantes que se han empleado son el CO₂, el vapor de agua y el oxígeno (aire), a temperaturas entre 700-1000 °C, durante tiempos que pueden oscilar entre 12 horas a unos 30 minutos. Estos reaccionan con el carbono según las siguientes reacciones ([Plaza Recobert, 2015](#)):



Si bien las reacciones con el oxígeno son exotérmicas, estando favorecidas termodinámicamente en cualquier rango de temperaturas que se realice la activación, lo cierto es que su exotermicidad hace muy difícil mantener una correcta temperatura durante su reacción con el carbono. Esto conduce a que se den sobrecalentamientos localizados en la partícula del carbonizado, lo cual impide que tenga lugar una activación uniforme en la misma. Además, dada la elevada reactividad que presenta el oxígeno, su acción no se limita al ataque del carbono que bloquea el seno de la porosidad, sino que también es igual de agresivo con el presente en la superficie externa de las partículas, lo que conduce a su gasificación externa, sin generación de porosidad ([Plaza Recobert, 2015](#)). Es por esto que no se usa a escala industrial ([Martín González, 2019](#)). Lo mismo ocurre con el vapor de agua y CO₂ si la temperatura es demasiado elevada, produciéndose el quemado del carbonizado sin generación neta de porosidad (reacciones con las partículas externas). Es por esto que la temperatura de activación es un parámetro muy importante ([Plaza Recobert, 2015](#)).

En cuanto al vapor de agua y CO₂, pueden usarse en conjunto o individualmente. [Martín González \(2019\)](#) en su tesis doctoral discute particularidades del uso de cada uno pero afirma que no parece existir un consenso sobre cual es más apropiado, pudiendo haber situaciones donde se prefiera uno sobre otro y viceversa.

La activación física **puede ser un proceso de un solo paso o de dos pasos**. Generalmente se lleva a cabo realizando las etapas de carbonización y activación separadamente. Como proceso de un solo paso, la carbonización y la activación ocurren simultáneamente donde la temperatura se mantiene en el rango de 600-800 °C. Similar al proceso de dos etapas, en el proceso de una sola etapa, la muestra seca se carboniza hasta una temperatura especificada, pero el biocarbonizado se puede seguir calentando durante el tiempo deseado simplemente cambiando el gas inerte a gas oxidante. A pesar de tener procedimientos similares, el proceso de un solo paso es mucho más factible ya que omite la fase de enfriamiento después de la carbonización, lo que puede reducir el esfuerzo físico, el consumo eléctrico, el costo y el tiempo de operación ([Reza et al., 2020](#)).

Durante la activación física, además de ensancharse los poros estrechos desarrollados en la superficie del biocarbonizado, se producen nuevos poros, por lo que se puede mejorar la porosidad y el área superficial de la estructura porosa carbonosa. La activación con CO₂ prioriza el desarrollo de nuevos microporos sobre el ensanchamiento de los poros estrechos existentes, mientras que la activación con vapor favorece el ensanchamiento de los microporos hacia el desarrollo de mesoporos y macroporos desde el comienzo del proceso de activación a una velocidad de calentamiento estándar. Esto asegura una distribución de poros más amplia en los AC resultantes ([Reza et al., 2020](#)).

Por último, se debe tener en cuenta que la existencia de cenizas (materia inorgánica) en el carbonizado puede ejercer un notable efecto catalítico en la gasificación, afectando, no sólo a la reactividad del carbonizado, si no al tipo de porosidad desarrollada. Así, por ejemplo, se ha comprobado que tanto metales alcalinotérreos, como el Ca y Ba, y de transición, como el Fe y Co, dan lugar a la formación de una importante presencia de meso y macroporosidad en los AC ([Plaza Recobert, 2015](#)).

3.4.6.5 Activación química

Una desventaja de los procesos de activación física son los rendimientos relativamente bajos debido a la pérdida de carbono como materia volátil provocada por las reacciones de gasificación. Una alternativa son los procesos de activación química ([Correa & Kruse, 2018](#)).

La activación química puede ser un proceso de una o dos etapas. Ambos procesos son similares, excepto por el proceso de carbonización. En el **proceso de una sola etapa**, no se realiza la carbonización previa dado que la carbonización y activación se llevan a cabo en una sola etapa térmica. El precursor se mezcla primero con el agente activante y, posteriormente, la materia prima impregnada es sometida a procesamiento térmico, siendo la temperatura adoptada dependiente del agente activante utilizado ([Martín González, 2019](#)). En el **proceso de dos etapas**, el precursor se carboniza primero en ausencia de oxígeno, para formar el biocarbonizado en el rango de temperaturas de 400-600 °C, y luego el carbonizado se impregna con el agente activador. A esto le sigue un proceso de calentamiento a temperaturas generalmente inferiores a 800 °C. Durante la activación química, las temperaturas de reacción son más bajas que las necesarias para la activación física. Los agentes activantes químicos actúan como catalizadores de las reacciones de gasificación; por lo tanto, estas reacciones pueden ocurrir a temperaturas más bajas y los rendimientos son más altos ([Correa & Kruse, 2018](#); [Reza et al., 2020](#)).

La fase de impregnación del precursor con el agente activante puede ser húmeda, si el material de partida se mezcla con una disolución del activante, o una mezcla física, si se pone en contacto directo el precursor con el activante en estado sólido. El agente activante tiene múltiples funciones, entre las cuales cabe destacar (Martín González, 2019):

- Degradar y deshidratar los materiales celulósicos presentes en el precursor.
- Prevenir la formación de alquitrán y cenizas.
- Y permitir un mayor rendimiento de producción.

La deshidratación del esqueleto macromolecular carbonoso, influenciará en la subsiguiente descomposición pirolítica del material, reduciéndose con ello la producción de alquitranes y volátiles, incrementado el rendimiento. Asimismo, durante la carbonización del material, el agente activante penetra en el interior de la estructura, produciendo su hinchamiento, lo cual repercutirá en el desarrollo de una estructura más porosa. Por ello, la relación de impregnación (expresada normalmente como la relación en peso entre agente activante y precursor) es uno de los factores más importantes que determina el rendimiento final y la porosidad desarrollada. Así, a mayor relación de impregnación se desarrolla una mayor superficie específica (área superficial interna) y tamaño de porosidad en el AC (Plaza Recobert, 2015).

Otras variables importantes que afectan las propiedades del AC resultante, pero que debido a la extensión no se discutirán en este trabajo, se muestran en la **Figura 3.34** elaborada por Martín González (2019) la cual detalla cada una de ellas.



Figura 3.34: Variables del proceso de activación química (Martín González, 2019).

Los agentes activantes pueden clasificarse en 3 categorías, de acuerdo con su naturaleza:

1. Ácidos: esencialmente, HNO_3 , H_2SO_4 y H_3PO_4 .
2. Bases: fundamentalmente, KOH y NaOH .
3. Sales: K_2S , M_2CO_3 (siendo M cualquier metal) y MCl_x (M = Ca, Mg o Fe, y en especial Zn).

La elección de un activante u otro depende, por un lado, de la naturaleza del precursor y, por otro, de la aplicación final del AC. Cuando se emplean precursores lignocelulósicos, lo habitual es emplear

ZnCl₂ o H₃PO₄, mientras que cuando se recurren a carbones minerales como materia prima, es frecuente utilizar NaOH o KOH (Martín González, 2019). La autora detalla en su tesis doctoral particularidades y efectos al usar ZnCl₂ o H₃PO₄ y cuando es apropiado usar uno u otro. Entre ventajas y desventajas que menciona al comparar ZnCl₂ con H₃PO₄, destaca una de implicaciones ambientales de especial importancia: el ZnCl₂ puede provocar la lixiviación de Zn²⁺ al medio fluido desde el carbón activado durante su uso, lo que supondría un problema ambiental importante, dada la toxicidad de este catión para los organismos acuáticos. Los carbones activados generados por impregnación con esta sal no pueden ser empleados en las industrias alimentaria y farmacéutica.

Por otro lado, una desventaja de la activación con H₃PO₄ es la importancia que juega el fósforo en las prácticas agrícolas y el hecho de que existen reservas limitadas de fosfato (Correa & Kruse, 2018).

La utilización de hidróxidos alcalinos metálicos está limitada por el tipo de precursores. Los hidróxidos de metales alcalinos pueden tener dificultades para penetrar en los precursores, ya que la porosidad de las materias primas no es prominente. La impregnación por sí sola es insuficiente para producir un AC poroso y, por lo tanto, requeriría una activación química de dos etapas (Reza et al., 2020). Las reacciones involucradas en la activación química utilizando KOH se detallan en el review de Correa & Kruse (2018), donde también afirman que además de los problemas de corrosión y toxicidad, otro inconveniente del uso de KOH es que solo se pueden obtener AC en forma de polvo.

Lo cierto es que, desde el punto de vista ambiental, los hidróxidos de metales alcalinos y ácidos son menos preferibles como activadores ya que son corrosivos, tóxicos, peligrosos y tienen altas posibilidades de provocar una explosión donde se requieren medidas de precaución adicionales. Por lo tanto, agentes deshidratantes más confiables como K₂CO₃ se utilizan alternativamente en la activación de una sola etapa (Reza et al., 2020).

La Tabla 3.9 compara ventajas y desventajas de la activación física y química.

Tabla 3.9: Ventajas y desventajas de la activación física y química (Martín González, 2019; Plaza Recobert, 2015; Correa & Kruse, 2018; Reza et al., 2020).

	Ventajas	Desventajas
Activación física	<ul style="list-style-type: none"> No requiere el uso de agentes químicos adicionales. Al no requerir de agentes químicos adicionales se evitan reacciones químicas que pueden tener implicancias negativas para el medio ambiente. A escala industrial, la activación física de residuos lignocelulósicos sigue siendo empleada, ya que, resulta más económica, y ocasiona menos problemas de mantenimiento de los hornos. 	<ul style="list-style-type: none"> Menor rendimiento comparado con el obtenido por activación química. Requiere temperaturas más altas y mayor tiempo de activación que la activación química.

Tabla 3.9: Continuación (Martín González, 2019; Plaza Recobert, 2015; Correa & Kruse, 2018; Reza et al., 2020).

	Ventajas	Desventajas
Activación química	<ul style="list-style-type: none"> • Precisa temperaturas inferiores. • Permite alcanzar superiores rendimientos de producción. • Se logra un mayor desarrollo del área superficial y de los microporos. • Posibilita la reducción del contenido mineral en el material final. • Tiempo de activación más corto. 	<ul style="list-style-type: none"> • La naturaleza ácida o básica del agente activante puede provocar problemas de corrosión y pueden ser peligrosos para el medio ambiente y la salud humana. • Es necesaria una etapa posterior de lavado del carbonizado, con el fin eliminar los restos de agente activante y el carácter corrosivo de algunos activantes. • Posteriormente, dichas aguas de lavado han de ser tratadas con el fin recuperar el agente activante, a fin de hacer más económico dicho proceso.

El inconveniente, en la activación química, de que los agentes químicos permanecen en el carbonizado requiere una etapa de lavado adicional para eliminarlos por completo o seguir con una activación física del carbonizado. Esto lleva a la llamada activación fisicoquímica (Reza et al., 2020).

3.4.6.6 Activación fisicoquímica

Además de la activación física y la química, la activación se puede llevar a cabo simultáneamente a través de técnicas o métodos fisicoquímicos. Se pueden llevar a cabo dos métodos en la producción de AC con activación fisicoquímica: (i) tratamiento químico posterior a la carbonización (poscarbonización) y (ii) tratamiento químico previo a la carbonización (precarbonización). En el primer método se someten los precursores primero a la carbonización seguido por impregnación del biocarbonizado, y luego tratamiento térmico en presencia de gas oxidante o carbonización en un ambiente inerte y cambio a gas oxidante para la activación física a una temperatura elevada en el rango 600-850 °C, mientras que en el segundo método los precursores son sometidos a tratamiento químico antes del tratamiento térmico y activación física. Es decir, en ambos métodos se realiza una activación física al final, lo que cambia es el orden de la activación química antes o después de la carbonización. La secuencia de activación química en este proceso puede afectar la calidad y las propiedades texturales de los AC obtenidos (Reza et al., 2020).

La aplicación de la activación fisicoquímica resulta conveniente en los casos en que el agente deshidratante permanece en la superficie del biocarbonizado después de la etapa de lavado, lo que da como resultado el bloqueo de los poros. De esta manera, un paso de activación física adicional mejora la porosidad del AC y pueden lograrse mejores capacidades de adsorción (Reza et al., 2020).

3.4.6.7 Activación asistida por microondas

La activación asistida por microondas (MW) ha resultado ser una alternativa realista de los enfoques conservadores en la producción de AC y en los últimos años ha ganado mucho interés (Reza et al., 2020), debido a sus características excepcionales, como son (Martín González, 2019):

- Calentamiento rápido, selectivo, volumétrico, uniforme y sin contacto directo.
- Menor temperatura e inferior tiempo de tratamiento.

- Gradiente térmico desde el centro de la partícula hacia el exterior de la misma (lo que lo hace más eficiente).
- Fácil liberación de los componentes ligeros, favoreciendo la creación de poros.
- Puesta en marcha y parada inmediatas.
- Equipo de menores dimensiones.

La activación por microondas es un procedimiento versátil que puede producir AC con una mejor distribución de poros y características texturales (Reza et al., 2020).

Sin embargo, también conlleva una serie de inconvenientes, entre los que se encuentran una medición y un control de la temperatura inexactos, y posible fuga de esta radiación (Martín González, 2019). Además, aún no tiene aplicación a escala industrial.

Las principales variables de trabajo para la activación asistida por microondas son la configuración del procedimiento, la potencia de radiación de MW, el período de activación, las propiedades de los precursores y las interacciones entre MW y sustancias químicas (Ao et al., 2018).

El calentamiento por microondas puede integrarse tanto en la activación física como química en una o dos etapas. En el *review* de Ao et al. (2018), se incluye un esquema con las configuraciones posibles y se muestran tablas con resultados que comparan los AC obtenidos mediante la activación asistida por microondas con los obtenidos por activaciones físicas y químicas.

En el *review* de Reza et al (2020) se incluyen tablas con las condiciones de carbonización y activación para la activación física, química y fisicoquímica para una variedad de precursores junto con las características texturales obtenidas (como el área superficial BET).

3.4.7 Post-tratamientos para aplicaciones específicas

Como ya se mencionó al discutir las propiedades químicas de los AC, las propiedades de adsorción del AC pueden verse significativamente afectadas por la naturaleza de los grupos superficiales, la cual depende, fundamentalmente, del precursor utilizado, del método de activación-carbonización aplicado y del post-tratamiento implementado (Martín González, 2019).

La naturaleza y la concentración de estas funcionalidades pueden ser modificadas deliberadamente, con el fin de mejorar la eficiencia de adsorción del AC en la eliminación de contaminantes específicos. Generalmente, las modificaciones de la superficie de este adsorbente se llevan a cabo después de la etapa de activación-carbonización.

Algunos post-tratamientos existentes son:

- **Tratamiento ácido:** se aplica para oxidar la superficie del AC, incrementar su acidez, eliminar fracción mineral y mejorar su hidrofiliidad. H_2SO_4 y HNO_3 son los ácidos más utilizados con este fin. Los grupos funcionales ácidos oxigenados sobre la superficie de este adsorbente han demostrado ser tremendamente útiles en la adsorción de metales pesados en fase acuosa, puesto que estos iones tienden a formar complejos metálicos con estos grupos con carga negativa. Por el contrario, su presencia parece ser perjudicial para la eliminación de compuestos orgánicos.
- **Tratamiento alcalino:** la modificación básica del AC le confiere carga superficial positiva, útil en la adsorción de especies con carga negativa. La forma más simple de llevar a cabo esta modificación es sometiendo al AC a elevadas temperaturas en atmósferas de H_2 o NH_3 . En

concreto, la exposición a atmósfera de amoníaco a temperaturas entre 400 y 900 °C da lugar a la formación de grupos funcionales nitrogenados. Amidas, aminas aromáticas y amidas protonadas se generan entre 400 y 600 °C, mientras que la aparición de estructuras tipo piridina ocurre a mayores temperaturas (Martín González, 2019).

- **Impregnación:** en este contexto, la impregnación supone la distribución de sustancias químicas y/o partículas de metal en el entramado poroso del AC. Los AC impregnados han mostrado un mayor potencial de adsorción hacia el F^- , el CN^- y metales pesados como el As en el agua. Algunos de los metales que han sido estudiados como agentes de impregnación son: Fe, Al, Ag, Ni y Mn, entre otros. En el caso del cianuro el mejor comportamiento de los carbones impregnados con metal se puede atribuir a la formación y adsorción de complejos metal/ CN^- , del tipo $[Me(CN)_n]^{-(n-1)}$. La aplicación de esta estrategia de modificación requiere garantizar la no lixiviación de los metales incorporados a la red del AC, a fin de evitar problemas ambientales asociados (Martín González, 2019; Bhatnagar et al., 2013).
- **Tratamiento con O_3 :** En el trabajo de Valdés et al. (2002) demostraron que un tratamiento con O_3 modifica la química superficial de los AC. Observaron que la ozonización del AC provoca un aumento de los sitios ácidos y que ese aumento va acompañado de una disminución de los sitios básicos. Una fracción de los sitios ácidos (como lactonas y ácido carboxílico) se forma mediante la oxidación de grupos básicos en el carbón original. Sin embargo, la generación de grupos ácidos está relacionada principalmente con la adición de ozono a los dobles enlaces de la estructura del carbón. Esta modificación de la distribución de los grupos oxigenados en la superficie del carbón influye en sus propiedades de adsorción. La acción del ozono también impacta en las características texturales del carbón; Valdés et al. (2002) obtuvieron primero un aumento del área superficial del carbón, lo que indica que, en una primera etapa, el O_3 desarrolla levemente la porosidad del carbón. Sin embargo, a medida que se prolonga el tiempo de exposición (pasado los 10 minutos) el área superficial disminuye gradualmente por la gasificación del carbón.
Este tratamiento parece no ser el indicado para colorantes como Azul de Metileno, dado que como indican Valdés et al. (2002), la ozonización aumenta la cantidad de oxígeno quimisorbido en la superficie del carbón. Este oxígeno extrae electrones de la banda π del carbón, reduciendo las interacciones entre las moléculas de Azul de Metileno y el carbón. Esto se debe al debilitamiento de las fuerzas de dispersión entre el sistema de electrones π del anillo aromático del Azul de Metileno y la banda π de los planos grafiticos del carbón, que finalmente son los responsables de la adsorción.
- **Carbón activado modificado biológicamente:** El carbón activado biológico (**BAC**) se basa en el efecto sinérgico entre la adsorción sobre este material y el fenómeno de biodegradación. En la tecnología BAC, el carbón activado actúa como soporte para la inmovilización de microorganismos los cuales, bajo las condiciones adecuadas, se reproducen cubriendo la superficie de este material desarrollando un *biofilm*. Existe un compromiso entre capacidad de adsorción y biodegradación ya que, si bien los *biofilms* muy extendidos promueven la biodegradación, dificultan la capacidad de adsorción de los AC debido al bloqueo de los poros. Al tratar un efluente, con una etapa previa de ozonización, se puede convertir una parte de los compuestos orgánicos recalcitrantes presentes en orgánicos biodegradables los cuales, tras adsorberse en la superficie del BAC, son degradados por los microorganismos alojados. Algunas de las sustancias que han sido eliminadas satisfactoriamente con BAC son: la hormona sexual esteroidea femenina 17β -estradiol, NOM (Materia Orgánica Natural),

pesticidas y fenoles (Martín González, 2019; Bhatnagar et al., 2013; Çeçen & Aktas, 2011; Salvador et al., 2015b).

Otros tratamientos y una descripción más detallada de los métodos de modificación del carbón activado mencionados pueden consultarse en el *review* de Bhatnagar et al. (2013). Se debe tener en cuenta que, además de implicar un gasto económico adicional, la mayor parte de los métodos aquí descritos producen un declive de los parámetros texturales del AC, esto es, disminuyen el área superficial específica y la porosidad (Martín González, 2019).

3.4.8 Formatos de AC

Las formas más populares de este adsorbente son **polvo**, **granular** y **extruido**. También existen en el mercado otros formatos que pueden resultar especialmente útiles en aplicaciones específicas. El obtener una forma u otra de carbón activado depende del proceso de síntesis y, en algunos casos, del tipo de materia prima empleada (Martín González, 2019).

3.4.8.1 Carbón activado en polvo (PAC)

El carbón activado en polvo, comúnmente denotado por **PAC** (del inglés *Powdered Activated Carbon*), consiste en finas partículas de este adsorbente que se obtienen por molienda o trituración del carbón activado una vez obtenido (Martín González, 2019). De acuerdo con el estándar de la *American Water Works Association* se considera PAC cuando entre el 95-100% de la masa del AC pase a través de un tamiz de 0,297mm (50 *mesh*), o 0,177mm (80 *mesh*) de acuerdo con la ASTM (*American Society for Testing and Materials international*) método D5158 (Çeçen & Aktas, 2011).

El PAC se produce generalmente a partir de madera en forma de aserrín, y el tamaño medio de partícula del PAC se sitúa en el intervalo de 15 a 25 µm. Como ya se mencionó previamente, el PAC es la forma de AC más común dado que representa hasta el 48% del mercado (Correa & Kruse, 2018).

Resulta especialmente útil en aplicaciones en las que el adsorbato pueda experimentar dificultad en la difusión desde los poros de transporte hacia los poros de adsorción, así como en aquellos casos en los que un tiempo considerable sería requerido para alcanzar el equilibrio si se utilizara el carbón granular (Martín González, 2019). Debido a su pequeño tamaño no se usan como relleno de columnas adsorbentes dado que el alto grado de empaque de las partículas pequeñas generaría enormes caídas de presión. Por lo tanto, se añaden directamente en procesos, o etapas, donde se requiere una rápida adsorción (Plaza Recobert, 2015).

El PAC encuentra una amplia aplicación en el tratamiento de agua potable y aguas residuales. En el tratamiento de aguas residuales, se añade a los lodos activados o se pone en contacto con las aguas residuales en una unidad separada (Çeçen & Aktas, 2011).

Las principales ventajas del PAC son: su bajo coste de procesamiento y su flexibilidad de operación, gracias a su fácil dosificación. Entre sus inconvenientes destacan la necesidad de una etapa de filtración o sedimentación tras el tratamiento del efluente a fin de separarlo de la fase fluida, y la dificultad de su regeneración, motivo por el cual se desaconseja su uso en aquellas aplicaciones en las que grandes cantidades de este adsorbente son requeridas (Martín González, 2019).

3.4.8.2 Carbón activado granular (GAC)

Por otra parte, el carbón activado granular, normalmente denotado por **GAC** (del inglés *Granular Activated Carbon*), consiste en partículas de forma irregular con tamaños comprendidos entre 0,2 y 5 mm (Martín González, 2019). A su vez, se distinguen 2 tipos de GACs: directo y aglomerado.

El GAC de menores dimensiones (0,2-2 mm) resulta apropiado para aplicaciones en fase líquida, pues en estos casos prima la cinética de adsorción frente a la caída de presión; mientras que el GAC de mayor tamaño (2-5 mm) es conveniente para aplicaciones en fases vapor y gaseosa, en las que la caída de presión resulta crítica frente a la cinética. Este formato cuenta con notables ventajas: tiene mayor dureza y perdura más que el PAC, es limpio y fácil de manipular, es susceptible de regeneración y, por tanto, puede reutilizarse varias veces. Los inconvenientes destacables son: su mayor coste inicial y la tendencia al crecimiento bacteriano durante su uso en filtros en aplicaciones en fase líquida (Martín González, 2019). Esto último, sin embargo, puede aprovecharse para el desarrollo de los ya mencionados BAC.

En la **Figura 3.35** se muestra la textura del GAC comparada con la del PAC.

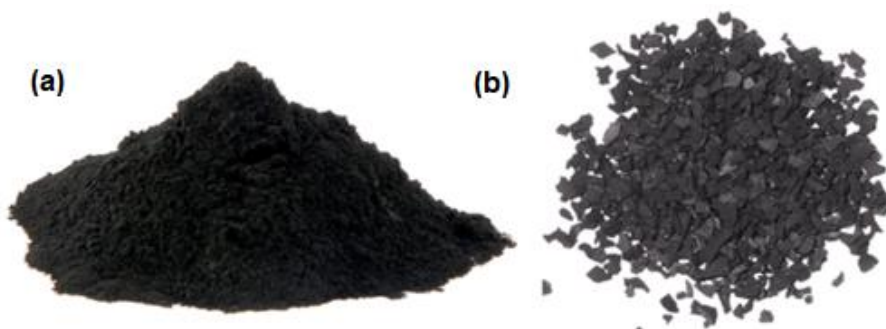


Figura 3.35: (a) Carbón activado en polvo y (b) carbón activado granular (Martín González, 2019).

3.4.8.3 Carbón activado extruido (EAC)

En cuanto al carbón activado extruido, referido como **EAC** (del inglés *Extruded Activated Carbon*), se caracteriza por tener una forma específica, normalmente, en cilindros o *pellets*, con un diámetro comprendido entre 1 y 5 mm. Su proceso de síntesis depende del tipo de activación seleccionada (Martín González, 2019).

Este formato es comúnmente empleado en aplicaciones en fase gas, debido a su baja caída de presión, elevada resistencia mecánica y bajo contenido en polvo. Al igual que el GAC, puede someterse a reactivación y reutilizarse varias veces (Martín González, 2019).

Una variante de este formato es el carbón activado en esferas. Ambos tipos de EAC, en pellets y en esferas se muestran en la **Figura 3.36**.

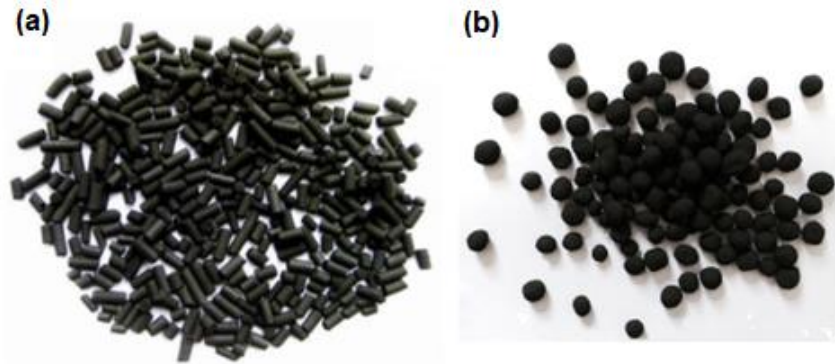


Figura 3.36: (a) Carbón activado extruido en *pellets* y (b) carbón activado extruido en esferas (Martín González, 2019).

3.4.8.4 Otras formas de AC

Aunque el AC se considera un adsorbente general satisfactorio, las nuevas aplicaciones que demanda el avance de la tecnología industrial requieren materiales cada vez más sofisticados (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006).

Entre los materiales sofisticados de AC se encuentran: la fibra de AC (*Activated Carbon Fiber, ACF*), la tela de AC (*Activated Carbon Fabric o Activated Carbon Cloth, ACC*), el fieltro de AC (*Activated Carbon Felt*), el monolito de AC (*Activated Carbon Monolith, ACM*), espumas o esponjas de AC, carbones mesoporosos ordenados (*mesoporous carbons o template derived carbons*), membranas de AC (*Carbon membrane o Carbon films*) y nanotubos de carbono activados (Martín González, 2019; Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006; Plaza Recobert, 2015). Generalmente, estas formas más sofisticadas de AC se usan en aplicaciones específicas y, si bien presentan propiedades mejoradas sobre los formatos simples (AC en polvo, granulado y extruido) el mayor inconveniente es su costo. Algunas de estas formas de AC se describirán brevemente a continuación.

3.4.8.4.1 Fibra de AC

Las fibras de carbón activado (**ACF**) son, básicamente, fibras de carbono carbonizadas que posteriormente se tratan térmicamente en una atmósfera oxidante, es decir, el paso de activación (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006). Presentan una estructura fibrosa de diámetro de fibra muy pequeño (10-20 μm) (Plaza Recobert, 2015).

Puede sintetizarse a partir de fibras de carbono, sintéticas o naturales, como fibras de poliacrilonitrilo (PAN), celulosa, resina fenólica, rayón viscosa, cloruro de polivinilideno (PVDC), yute, cáñamo, sisal, etc (Martín González, 2019).

Para materiales de partida termoplásticos como el PAN, se requiere implementar una fase previa de estabilización, que consiste en una oxidación en aire a una temperatura entre 200 y 300 $^{\circ}\text{C}$, que evite la fusión del precursor durante la etapa de carbonización. Por el contrario, la resina fenólica y la celulosa no precisan este tratamiento inicial, debido a su naturaleza termoestable.

Algunas de las aplicaciones de esta forma de carbón activado son: la recuperación de compuestos orgánicos y disolventes, la purificación del aire, el tratamiento de aguas residuales, y la confección de prendas y máscaras de protección, entre otras.

La fibra ofrece importantes ventajas (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006; Martín González, 2019):

- Por regla general, el ACF no solo presenta una mayor capacidad de adsorción que el GAC convencional, sino que la red de poros también es diferente debido a la estructura fibrilar, lo que asegura una cinética de adsorción mucho mayor. La razón es que en GAC, el adsorbato debe difundirse a través de los macro y mesoporos antes de alcanzar los sitios de adsorción o microporos, mientras que en el ACF los microporos son directamente accesibles desde la superficie externa (**Figura 3.37**). En consecuencia, no hay resistencia a la difusión de adsorbatos a través de los poros de adsorción porque no existe una red de meso/macroporo.
- Cuando se utiliza en sistemas de filtración da lugar a equipos más ligeros y compactos en comparación con los que integran GAC.
- Cuenta con una buena resistencia a ácidos y bases, al calor, es químicamente estable y presenta una elevada conductividad eléctrica.
- Dispone de una estructura microporosa altamente desarrollada.
- No da lugar a contaminación secundaria, pues genera poco polvo durante su uso.
- Permite flexibilidad en el diseño de equipos de adsorción.
- Presenta adecuada resistencia a la tracción.
- Reduce la caída de presión.
- Resulta excelente en la adsorción a baja concentración de adsorbato.

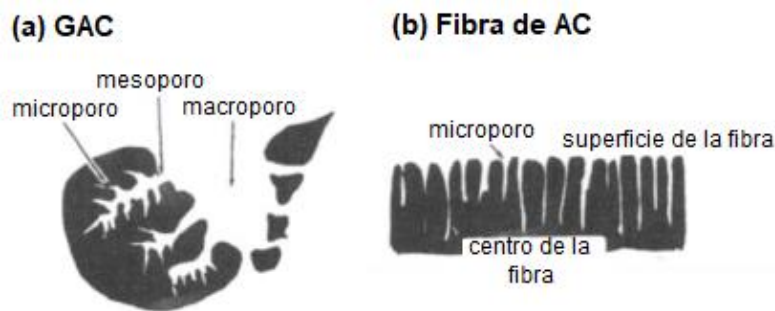


Figura 3.37: Esquema general de la ubicación de los microporos en (a) GAC y (b) ACF (adaptado de Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006)

El principal inconveniente de las fibras de AC es su elevado costo. Con la fibra de AC pueden confeccionarse diferentes materiales adsorbentes, como la tela de AC y el fieltro de AC. Fibras, tela y fieltro de carbón activado pueden contemplarse en la **Figura 3.38**.



Figura 3.38: A) Fibras, B) telas y C) fieltros de carbón activado (Martín González, 2019).

Con la tela de AC se pueden lograr hasta dos o tres veces la superficie que se logra con los GAC. Además, la tela es típicamente más liviana, puede disponerse en muchas configuraciones estables diferentes y es más fácil de mantener o reemplazar ya que pueden ser fácilmente removidas del medio sin necesidad de operaciones de filtración (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006; Plaza Recobert, 2015).

3.4.8.4.2 Monolito de AC

El monolito de carbón activado constituye otro formato con potencial para superar las limitaciones de los lechos tradicionales de GAC, en términos de reducción de la caída de presión y regenerabilidad mejorada, beneficios que se traducen en un descenso del coste capital y del consumo de energía. Esta estructura se emplea en aplicaciones tales como el almacenamiento y la separación de gases, y como soporte de catalizadores. Se diferencian 2 tipos de monolito: recubierto e integral. El primero consiste en una estructura cerámica con forma de monolito recubierta por una capa de carbón activado, mientras que el segundo está compuesto, en su totalidad, por este adsorbente (Martín González, 2019).

La mayor desventaja de este formato, al igual que para las ACF es el elevado costo. Los monolitos pueden presentar diversas geometrías, como puede observarse en la **Figura 3.39**.

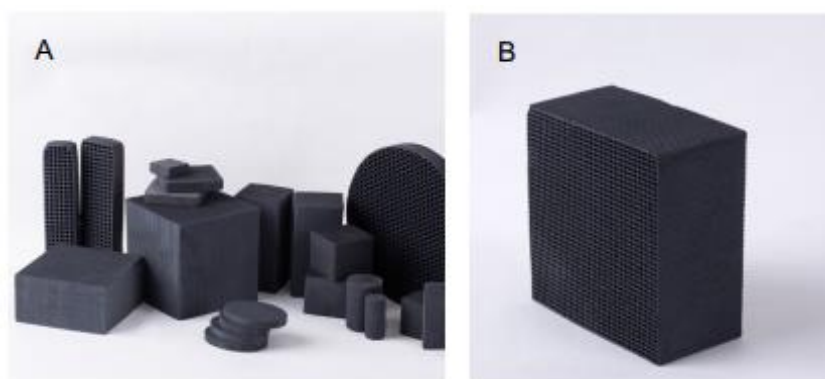


Figura 3.39: A) Monolitos de carbón activado con diferentes geometrías y dimensiones, B) monolito prismático (Martín González, 2019).

3.4.8.4.3 Espumas o esponjas de AC

En el mercado existen también las espumas o esponjas de AC, las cuales consisten en una espuma o esponja de poliuretano con PAC o GAC incorporado. Se utilizan en la purificación del aire, para eliminar olores, compuestos orgánicos volátiles, formaldehído, etc. Asimismo, se emplean en la purificación del agua de acuarios y estanques. Entre sus ventajas cabe destacar su elevada flexibilidad, su fácil manejo y su estructura abierta, la cual permite un íntimo contacto del AC con el medio fluido a tratar. El inconveniente de este formato reside en su naturaleza compuesta (*composite*). Así, para disponer en el sistema de adsorción una determinada masa de AC, habría que emplear una mayor cantidad de espuma en comparación con la utilización directa de otro formato 100% AC, como el PAC y el GAC. La **Figura 3.40** muestra una espuma de AC.



Figura 3.40: Espuma de carbón activado (Martín González, 2019).

Descripciones más detalladas y métodos de síntesis de los formatos mencionados de AC pueden consultarse en la tesis doctoral de [Martín González \(2019\)](#) y [Plaza Recobert \(2015\)](#) y la correspondiente bibliografía citada y en el capítulo “*Types of carbon adsorbents and their production*” por [Menéndez-Díaz & Martín-Gullón \(2006\)](#) del libro *Activated carbon surfaces in environmental remediation*.

3.4.9 Usos del carbón activado

Las excelentes capacidades como adsorbente que presenta el AC lo han convertido en uno de los adsorbentes más estudiados, antiguo y utilizado en una gran variedad de sectores. Éstas están relacionadas con la estructura porosa y la elevada área superficial interna que se pueden obtener tras la activación del carbón. Además de las propiedades físicas y la porosidad, la robustez química, térmica y mecánica de su estructura carbonosa, junto con su química superficial modificable, son las características que hacen que el AC sea un adsorbente con múltiples aplicaciones (purificación, desintoxicación, separación, concentración, catálisis, almacenamiento). Estas aplicaciones se desarrollan en todos los sectores industriales, tales como el tratamiento de aguas (de uso doméstico y de efluentes industriales), tratamiento de corrientes de gases (industriales y para purificación de ambientes cerrados), industria alimentaria, industria química, petroquímica, automotriz, farmacéutica, nuclear, metalúrgica, electrónica, etc ([Bhatnagar et al., 2013](#); [Plaza Recobert, 2015](#)). En términos generales, el 80 % de las aplicaciones del AC se centran en el tratamiento de líquidos, principalmente para la potabilización del agua de uso doméstico, mientras el 20 % corresponde al tratamiento de gases ([Plaza Recobert, 2015](#)).

Este trabajo de Tesis de grado se centró en el uso de AC para el tratamiento de efluentes líquidos, específicamente para el tratamiento de efluente coloreados, siendo los tintes los compuestos de interés.

3.4.10 Ventajas y desventajas de la adsorción con AC

La adsorción con AC constituye una opción de tratamiento sencilla, robusta y muy versátil, pero como toda técnica de descontaminación, cuenta con una serie de ventajas e inconvenientes asociados, los cuales se presentan a continuación en la **Tabla 3.10** ([Martín González, 2019](#); [Al-Qaessi, 2010](#)).

Tabla 3.10: Ventajas y desventajas de la adsorción con AC.

Ventajas de la adsorción con AC	Desventajas de la adsorción con AC
<ul style="list-style-type: none"> • Aplicable a una amplia variedad de compuestos orgánicos. • Efectiva en la eliminación de compuestos orgánicos no polares en fase acuosa. • Efectiva en la eliminación de sustancias coloreadas. • Efectiva en la eliminación de contaminantes inorgánicos a bajas concentraciones. • Los sistemas de adsorción con AC pueden diseñarse de modo que sean portátiles, lo que permite el tratamiento de la corriente contaminada <i>in-situ</i>. • En comparación con el tratamiento biológico, es menos susceptible a variaciones y no se ve afectada por la toxicidad de los contaminantes. 	<ul style="list-style-type: none"> • Aplicación limitada a corrientes con baja concentración orgánica (< 5%). • Aplicación limitada a corrientes con muy baja carga inorgánica (< 1%). • Inadecuada para la eliminación de compuestos orgánicos muy solubles, o de muy bajo peso molecular. • No tolera la presencia de sólidos en suspensión en la corriente a tratar, puesto que estos pueden provocar la obstrucción de la red porosa (<i>clogging</i>). • Alto costo operativo debido al elevado precio del AC. Sin embargo, si los precursores son subproductos agroindustriales los costos pueden reducirse considerablemente. • El AC ya utilizado, si no puede ser regenerado, o al menos reutilizado, constituye un problema ambiental adicional. Por lo general, el proceso de regeneración suele ser costoso y conlleva una pérdida de material.

El hecho de que los contaminantes no son destruidos, sino transferidos desde una fase fluida (corriente contaminada) a una fase sólida (carbón activado) (Martín González, 2019), puede ser argumentado como una desventaja ya que los contaminantes solo fueron removidos y concentrados. Sin embargo, en el caso de compuestos específicos, con determinado valor económico, como es el caso de los colorantes esto puede ser aprovechado para reciclarlos y volver a utilizarlos al desorberlos del AC. Además, como ya se explicó en la sección de tratamiento de efluentes, de esta manera también se evita una descomposición parcial de los colorantes en subproductos más tóxicos. Debe tenerse en cuenta que, si el efluente coloreado presenta una composición muy variada, y dado que el AC no es un adsorbente muy selectivo, la recuperación de los colorantes puede requerir etapas de purificación que los separen del resto de compuestos adsorbidos que no son de interés. Todo esto se vería favorecido económicamente si el gasto de la desorción, regeneración del AC y reciclaje del colorante es menor que disponer el AC agotado y comprar nuevo colorante, pero desde el punto de vista ambiental significa un gran avance para una economía más circular y amigable con el medio ambiente.

3.4.11 Adsorción de tintes con AC

Como ya se explicó en el capítulo 3.3, la adsorción depende de muchos factores fisicoquímicos del sistema. En el caso de los tintes, muchos son de naturaleza iónica y su adsorción se ve profundamente afectada por la química superficial del carbón y el pH de la solución. Por ejemplo, se ha demostrado que los grupos ácidos en la superficie del carbón tienden a reducir la capacidad de los adsorbatos aniónicos en general. Los trabajos publicados por Dai (1994; 1998) hicieron una

contribución importante al estudio del mecanismo de adsorción de tintes iónicos sobre AC y para entenderlos se vuelve a los ya mencionados conceptos de potencial Zeta y pH_{ZPC} .

Para su estudio usó dos tintes catiónicos: Verde de Metilo (MG) y Violeta de Metilo (MV); y tres tintes aniónicos: Rojo de Fenol (PR), Carmín (CM) y Amarillo de Titanio (TY) y como AC usó un PAC (tipo 781-A). Según este autor, el pH de la solución afecta la adsorción porque afecta el potencial Zeta de la superficie del carbón, y distinguió tres estados (Dai, 1998; Bottani & Tascón, 2011).

El estado de potencial neutral es la región media donde el potencial Zeta está entre -30 mV y +50 mV aproximadamente (el pH correspondiente está entre 6,5 y 5,8, y el pH al cual el potencial Zeta del PAC vale 0 mV, es decir, el pH_{ZPC} fue de 6,2). En este estado, A_s (**la máxima capacidad de adsorción**) permanece aproximadamente sin cambios y sugiere que las interacciones electrostáticas entre la superficie del carbón cargado y los colorantes son insignificantes y la fuerza de adsorción entre la superficie del carbón y los colorantes son principalmente fuerzas de dispersión (Dai, 1998).

El estado de potencial positivo es la región donde el potencial Zeta es mayor a +50 mV (el pH es aproximadamente 5,8) y la superficie del carbón está cargada positivamente. En este estado, el A_s de los colorantes catiónicos MG y MV disminuye con el aumento del potencial Zeta (debido a la repulsión electrostática), y el A_s de los colorantes aniónicos PR, CM y TY aumentan bruscamente con el aumento del potencial Zeta (debido a la atracción electrostática). Es decir, para los colorantes aniónicos en este estado, las fuerzas de adsorción son las fuerzas de dispersión combinadas con las fuerzas de atracción electrostáticas.

El estado de potencial negativo es la región donde el potencial Zeta es menor que -30 mV aproximadamente (el pH es aproximadamente 6,5) y la superficie del carbón está cargada negativamente. El mecanismo de adsorción de los colorantes iónicos en este estado es contrario al del estado de potencial positivo. Es decir, en este estado el A_s de los colorantes catiónicos MG y MV aumenta bruscamente con la disminución del potencial Zeta, debido a que las fuerzas de atracción electrostática entre la superficie del carbón cargado negativamente y los colorantes catiónicos aumentan en gran medida con la disminución del potencial Zeta. De forma contraria, el A_s de los colorantes aniónicos PR, CM y TY disminuye con la disminución del potencial Zeta, porque las fuerzas de repulsión electrostática entre la superficie del carbón con carga negativa y los colorantes aniónicos aumentan con el potencial Zeta disminuido (Dai, 1998).

En resumen, Dai (1994; 1998) concluye que el efecto del pH sobre el comportamiento de adsorción del PAC es esencialmente el efecto del potencial Zeta del carbón. Cuando el pH de la solución es más alto que el pH_{ZPC} , es decir potencial Zeta negativo, la superficie del carbón activado se vuelve adecuada para la adsorción de colorantes catiónicos y de manera contraria, cuando el pH de la solución es más bajo que el pH_{ZPC} , es decir potencial Zeta positivo, la superficie del carbón activado se vuelve adecuada para la adsorción de colorantes aniónicos.

Propiamente en cuanto a la influencia de la química superficial del AC resulta útil analizar el trabajo de Pereira et al. (2003). El objetivo del trabajo fue producir un conjunto de carbones activados (EAC en forma de *pellets*, pero luego para las adsorciones molido) modificados con diferentes grupos químicos superficiales (con diferentes cantidades de sitios ácidos y básicos), y sin grandes variaciones en sus propiedades texturales (ante una misma química superficial se espera que el AC con mayor volumen de microporos, y por lo tanto con mayor área superficial interna, sea el más efectivo).

Seleccionaron los siguientes tratamientos físico-químicos:

- a) Oxidación de HNO_3 para producir muestras con gran cantidad de grupos ácidos en la superficie, principalmente ácido carboxílico, anhídridos, lactonas y grupos fenólicos;
- b) Oxidación con H_2O_2 , que genera menos materiales ácidos que los tratamientos con HNO_3 ;

- c) Tratamientos con NH_3 a temperaturas relativamente bajas, con los que se espera producir materiales con superficies básicas (incluyendo grupos básicos que contienen nitrógeno como aminas) con capacidades de intercambio iónico relativamente grandes;
- d) Tratamientos térmicos bajo flujo de N_2 a alta temperatura seguido de contacto con oxígeno seco a temperatura ambiente;
- e) Tratamientos térmicos bajo flujo de H_2 a altas temperaturas, que se propuso como un método para producir AC básicos muy estables.

No realizaron tratamientos de gasificación porque cambian drásticamente las propiedades texturales de los AC. Una vez que caracterizaron a todos los AC modificados estudiaron su comportamiento de adsorción para un conjunto de tintes de las clases reactivo, directo, ácido y básico (Rojo Reactivo 198, Amarillo Reactivo 3, Azul Reactivo 5, Rojo Directo 80, Amarillo Directo 106, Azul Directo 78, Rojo Ácido 151, Amarillo Ácido 49, Azul Ácido 113, Rojo Básico 14, Amarillo Básico 21, Azul Básico 41).

Los resultados que obtuvieron fueron:

Para los tintes aniónicos (reactivos, directos y ácidos) observaron una estrecha relación entre la basicidad de los AC modificados y el porcentaje de remoción de los tintes por adsorción (cuanto más básico el AC resultante mejores adsorciones para colorantes aniónicos).

Para los tintes reactivos los mejores resultados los obtuvieron con las muestras de AC modificados con los tratamientos térmicos (N_2 a 700°C e H_2 por un lado a 700°C y por otro a 900°C).

Estas muestras de AC prácticamente no tienen grupos que contengan oxígeno, y se espera que la interacción de los colorantes reactivos con la superficie de los materiales de AC sea principalmente entre los sitios de base de Lewis libres de oxígeno, que están relacionados con electrones π deslocalizados en los planos basales del AC, y: (i) los electrones libres de la molécula de tinte resultantes de varios anillos aromáticos y dobles enlaces; (ii) los grupos iónicos cargados negativamente de estos tintes. Los grupos superficiales que contienen oxígeno con carácter ácido (carboxílico, anhídrido, lactonas y fenoles) tienen un efecto negativo, que se puede atribuir al hecho de que estos grupos atraen y, por lo tanto, localizan los electrones π de las láminas aromáticas condensadas en la superficie de estos adsorbentes, y al mismo tiempo pueden causar un bloqueo estérico de las moléculas de colorante (sin olvidar la posible repulsión electrostática a determinado pH).

Entre los tres tratamientos térmicos, los mejores resultados los obtuvieron para el AC tratado con H_2 a 700°C . Los autores justifican esto con dos razones. La primera es que, comparado con el tratamiento con N_2 a 700°C , el tratamiento con H_2 conduce a materiales más básicos ya que estabiliza los sitios activos que se forman por enlaces C-H, al contrario de lo que ocurre con el tratamiento térmico con N_2 , que deja átomos de carbono insaturados que son muy reactivos para la posterior adsorción de oxígeno, formando nuevamente, tras la exposición al aire ambiente, parte de los grupos superficiales ácidos de oxígeno removidos. La segunda razón es que en el AC tratado a 900°C hay una leve disminución de la basicidad debido probablemente a la remoción, entre 700 y 900°C , de algunos grupos superficiales básicos que contienen oxígeno (estructuras de tipo carbonilos, pirona y cromeno) ya que a 700°C ya se han removido todos los grupos superficiales ácidos de oxígeno. Esto último explica por qué para algunos colorantes los resultados fueron levemente mejores con el AC tratado con N_2 a 700°C que con el AC tratado con H_2 a 900°C .

Con los colorantes directos observaron un comportamiento similar al descrito para los colorantes reactivos: en términos generales, las muestras tratadas térmicamente tuvieron el mejor desempeño y las muestras tratadas con HNO_3 y NH_3 tuvieron el peor desempeño (siendo peor con HNO_3) en la adsorción de estos colorantes directos. Para el caso de los colorantes ácidos, la tendencia fue similar,

con la única diferencia que en éstos no observaron influencia de los grupos superficiales básicos que contienen oxígeno ya que obtuvieron mejores resultados, para los tres colorantes ácidos estudiados, con el AC tratado con H_2 a $900\text{ }^\circ\text{C}$ que con el AC tratado con N_2 a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Por otro lado, para los colorantes catiónicos (básicos) los resultados, como esperaban, fueron diferentes. La principal diferencia observada, en comparación con los tintes aniónicos, fueron los mejores desempeños de las muestras de AC tratadas con HNO_3 . Esto era de esperar, ya que la gran cantidad de grupos superficiales ácidos presentes en estos AC (principalmente grupos carboxílicos) son buenos sitios de adsorción para colorantes básicos como resultado de interacciones electrostáticas. Un resultado, quizás menos intuitivo, fue que las muestras de AC tratadas térmicamente (en las que se eliminan todos los grupos superficiales ácidos de oxígeno, favorables para los colorantes básicos) todavía presentaron buenos resultados para la adsorción de estos colorantes básicos. Esto muestra que uno de los mecanismos de adsorción más importantes implica la interacción entre los electrones π deslocalizados de la superficie del carbón y los electrones libres de la molécula de tinte (anillos aromáticos y enlaces $-N=N-$ o $-N=C-C=C-$).

En resumen:

- Los grupos químicos superficiales de los AC tienen una influencia fundamental en la adsorción de tintes. Los autores demuestran que partiendo del mismo AC y utilizando tratamientos físicos o químicos apropiados para modificar su química superficial sin cambiar significativamente sus propiedades texturales, se obtiene una variación sustancial en la capacidad de remoción de distintos tintes (con diferencias de hasta el 100% en la cantidad de tinte removido).
- Muestran que los tratamientos térmicos fueron los más eficientes entre los tratamientos físicos o químicos realizados para modificar la química superficial, siendo el tratamiento bajo flujo de H_2 a $700\text{ }^\circ\text{C}$ el mejor para casi todos los tintes ensayados.
- Observan que para los tintes aniónicos (reactivos, directos y ácidos) hay una relación entre la basicidad de la superficie de los adsorbentes y la adsorción del tinte ya que los grupos superficiales de oxígeno de carácter ácido tienen un efecto negativo sobre la adsorción de colorantes aniónicos. Contrariamente, para los colorantes catiónicos (básicos), los grupos ácidos que contienen oxígeno (principalmente carboxílicos) tienen un efecto positivo. Sin embargo, la eliminación de estos grupos por tratamiento térmico con H_2 a $700\text{ }^\circ\text{C}$ aún conducen al mejor rendimiento para la adsorción de colorantes catiónicos, lo que llevó a los autores a sugerir la existencia de dos mecanismos de adsorción paralelos que involucran interacciones electrostáticas y de dispersión (Bottani & Tascón, 2011). Este sería un caso donde el mecanismo por fuerzas de dispersión es predominante y en el cual los colorantes son adsorbidos por interacción entre los electrones π deslocalizados de la superficie del AC y los electrones libres de la molécula de tinte.

3.4.12 Eficiencia del AC en la remoción de colorantes provenientes de un efluente textil

Pereira et al. (2003) también analizan la eficiencia de sus AC modificados en la remoción de colorantes provenientes de un efluente textil real.

El efluente fue una muestra compuesta resultante de una jornada laboral de 24 horas en una tintorería que procesaba principalmente tejidos de algodón y algodón/poliéster. Se registró que los tintes utilizados en la producción durante ese día estaban compuestos, en porcentaje (% en peso), de: 0,5% de complejos metálicos, 5,1% de tintes dispersos, 7,2% de tintes ácidos, 57,0% de tintes reactivos, 30,2% de tintes azufrados y menos del 0,1% de tintes directos. Además, el efluente no solo contenía colorantes, sino también otras sustancias como auxiliares textiles, sales, aceites de encolado, etc. Los parámetros del efluente fueron: demanda química de oxígeno (DQO)= 249 mg/dm³, demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅) = 61 mg/dm³, pH = 9,7 y conductividad = 2,48 mS/cm.

Los resultados que obtuvieron (**Figura 3.41**) concuerdan con las observaciones realizadas para la adsorción individual de los tintes de cada clase: las muestras tratadas térmicamente tuvieron el mejor rendimiento, con el AC tratado con H₂ a 700 °C y 900°C lograron eficiencias de remoción de aproximadamente del 85 y 80% respectivamente. Los AC tratados con NH₃ fueron los peores (eficiencias entre 40 y 50%), seguidas de las muestras tratadas con H₂O₂ (eficiencia apenas superior al 50%) y HNO₃ (eficiencias entre 50 y 60 %). El AC sin tratamiento posterior logra eficiencias parecidas al tratamiento térmico con N₂ (levemente superior al 70%) pero algo inferiores a las eficiencias obtenidas con los AC tratados con H₂. Con este resultado los autores concluyen que los AC básicos obtenidos por tratamientos térmicos son los materiales más adecuados para la eliminación de color de las aguas residuales textiles. Sin embargo, esto dependerá fuertemente de la composición del efluente textil en cada caso, ya que en este efluente el 94,5% de la composición de tintes presentes fueron colorantes iónicos y de naturaleza aniónica.

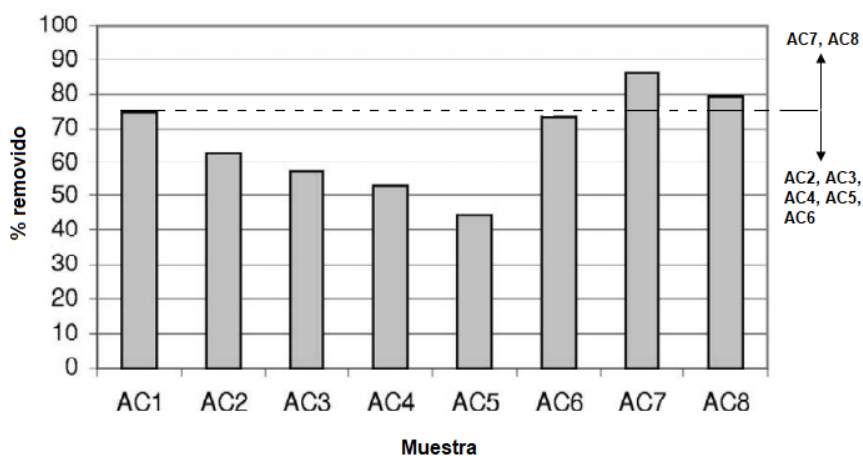


Figura 3.41: Porcentaje de remoción de color de **AC1**: AC sin tratamiento; **AC2**: AC tratado con HNO₃; **AC3**: AC tratado con HNO₃ (más tiempo de reflujo); **AC4**: tratamiento con H₂O₂; **AC5**: AC2 + tratamiento con NH₃; **AC6**: AC2 + tratamiento con N₂ a 700°C; **AC7**: AC2 + tratamiento con H₂ a 700°C; **AC8**: AC2 + tratamiento con H₂ a 900°C (adaptado de Pereira et al., 2003).

A partir de la **Figura 3.41** se puede visualizar mejor lo discutido: de todos los tratamientos que realizaron, únicamente los térmicos con H₂ sobre un pretratamiento con HNO₃ (AC7 y AC8) logran mejorar los resultados del AC original sin tratamiento alguno (AC1), ya que sobrepasan la línea punteada que marca la eficiencia de remoción del AC1. Todos los demás (AC2, AC3, AC4, AC5 y AC6) están por debajo de la línea punteada.

Por otro lado, el AC obtenido a partir de biomasa vegetal y subproductos agroindustriales tiene un gran potencial para la remoción de tintes de solución acuosa. La **Tabla 3.11** presenta una

recopilación de datos que consta de diferentes tipos de AC (a partir de distinta biomasa) utilizados para la remoción de tintes con sus capacidades de adsorción (Reza et al., 2020).

El Azul de Metileno (tinte catiónico) es uno de los tintes más comunes que se remueve de las aguas residuales. Se informa que la mayoría de las capacidades de adsorción superan los 100 mg/g. Entre todos los AC utilizados para la adsorción de Azul de Metileno, la mayor adsorción se obtiene de los AC activados con KOH a partir de granos de destilería, que tienen una alta superficie de hasta 1430 m²/g que es capaz de adsorber 934,58 mg/g (máxima capacidad de adsorción) de Azul de Metileno de una solución acuosa (Reza et al., 2020).

Tabla 3.11: Rendimientos de AC obtenidos a partir de biomasa para la remoción de colorantes (Reza et al., 2020).

Precursor del AC	Activador	Adsorbato	q _{max} (mg/g)	Eficiencia de remoción (%)
<i>Acacia mangium</i>	H ₃ PO ₄	Naranja de Metilo	181	90,5
<i>Acacia nilótica</i> (aserrín)	H ₃ PO ₄	Carmín de índigo	37,9	75,8
<i>Acacia nilótica</i>	H ₃ PO ₄	Azul de Metileno	250	-
Granos de destilería	KOH	Azul de Metileno	934,58	-
<i>Camellia oleifera</i>	Vapor	Azul de Metileno	180	-
Biomasa de totoras	N ₂ /CO ₂	Verde de Malaquita	210,18	-
Cáscara de rambután	KOH	Verde de Malaquita	418,6	-
Cáscara de rambután	KOH	Amarillo Ácido 17	218	-
Carozos de dátiles	ZnCl ₂	Naranja de Metilo	434,8	-
Cáscara de durián	CO ₂	Verde Básico 4	312,5	-

En cuanto a biomasa, Reza et al. (2020) afirman que las especies de *Acacia* también son una fuente útil de AC, ya que son invasoras (por sus efectos adversos en otros árboles pueden amenazar la biodiversidad) y abundantes en todo el mundo.

En cuanto a métodos de activación Reza et al. (2020) afirman que para la remoción de tintes el rendimiento de las activaciones químicas y fisicoquímicas es mejor que el de la activación física por la mayor cantidad de grupos funcionales en la superficie del AC.

Más datos pueden consultarse en los trabajos publicados por Amirza et al. (2017), Wong et al. (2018) y Kadhom et al. (2020).

3.4.13 Regeneración de AC saturados

Durante la remoción de los contaminantes, el AC pierde sus sitios de adsorción, responsables de su capacidad adsorbente. Después de su uso continuado, su capacidad de adsorción se agota y este material se convierte en lo que se denomina **carbón activado saturado (SAC, Spent Activated Carbon)** (Martín González, 2019). Es decir, el rendimiento del adsorbente se reduce gradualmente debido a la acumulación progresiva de adsorbatos en la superficie del adsorbente provocando su agotamiento (Bonilla-Petriciolet et al., 2017). En este momento hay tres posibilidades para el SAC: **regeneración, reactivación o disposición final.**

La **regeneración** implica la remoción de los contaminantes del carbón sin destruirlos (Çeçen & Aktas, 2011). Este proceso permite restaurar su capacidad de adsorción, mediante la desorción de las especies retenidas (Martín González, 2019) y se basa en el principio de que el carbón es un material estable que puede soportar cambios de temperatura y es resistente a medios ácidos y básicos (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006). La fuerza de las interacciones adsorbato-adsorbente y la concentración

de adsorbato adsorbida en el adsorbente juegan un papel importante en el proceso de regeneración (Bonilla-Petriciolet et al., 2017).

El grado de recuperación de la capacidad de adsorción está determinado por el método de regeneración (su mecanismo y tipo de agente regenerador), las propiedades fisicoquímicas del adsorbente y de los compuestos adsorbidos y las condiciones de operación. Las eficiencias de desorción y regeneración de estos métodos pueden variar sustancialmente, y se debe identificar la mejor opción para el adsorbente y los contaminantes adsorbidos (si se conocen). Las condiciones de regeneración deben optimizarse para mejorar la vida útil del adsorbente favoreciendo sus usos en varios ciclos de adsorción-desorción y para reducir el daño en la estructura adsorbente evitando una pérdida significativa de masa y sitios activos (Bonilla-Petriciolet et al., 2017).

Como ya se mencionó anteriormente, no todos los formatos comerciales de AC son susceptibles o pueden regenerarse de la misma manera (Martín González, 2019). Por ejemplo, el PAC es difícil de regenerar, ya que la mayoría de los procesos disponibles comercialmente pueden conducir a grandes pérdidas de carbón. La regeneración se lleva a cabo, por lo tanto, casi exclusivamente con GAC que cuesta más producirlo que las formas en polvo (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006).

La regeneración permite utilizar el AC en varios ciclos sucesivos, lo cual implica principalmente un menor consumo de AC y una reducción de la contaminación, ya que se genera una menor cantidad de residuo sólido que requiere gestión. Por otro lado, también puede implicar un ahorro económico si la adquisición de AC fresco o virgen supone un mayor desembolso que el que conlleva el proceso de regeneración (Martín González, 2019).

La regeneración de adsorbentes saturados es la parte más difícil y cara de la tecnología de adsorción, tanto en operación por lotes (*batch*) como en columna. Por ejemplo, representa aproximadamente el 75% del costo total de operación y mantenimiento para una operación GAC de lecho fijo (Çeçen & Aktas, 2011). Además, debe tenerse en cuenta que hay una disminución de la capacidad de adsorción del adsorbente en cada ciclo de regeneración (Bonilla-Petriciolet et al., 2017). Después de un cierto número de ciclos de regeneración, esta capacidad de adsorción disminuye hasta un nivel en el que el carbón ya no puede regenerarse (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006).

La **reactivación** significa descomponer los contaminantes y reactivar el carbón, lo que suele ocurrir a temperaturas muy altas. Si la regeneración del carbón saturado no es factible, o el carbón está contaminado irreversiblemente por la sustancia adsorbida, el carbón usado debe disponerse (Çeçen & Aktas, 2011).

La **disposición** de los adsorbentes al final de su vida útil después de varios ciclos de adsorción-desorción también es un aspecto clave para reducir el impacto ambiental causado por la generación de residuos sólidos. El enfoque tradicional para la disposición de adsorbentes agotados incluye su incineración y uso en rellenos sanitarios. El uso de adsorbentes agotados en otras aplicaciones industriales es un enfoque atractivo para minimizar los desechos, pero se requieren más estudios en esta dirección para determinar alternativas para la reutilización y disposición de adsorbentes saturados (Bonilla-Petriciolet et al., 2017).

Los métodos **de regeneración se pueden clasificar** tradicionalmente en tres grandes grupos: métodos térmicos, métodos químicos y métodos microbiológicos. Adicionalmente se puede considerar un cuarto grupo: la aplicación de vacío (Salvador et al., 2015b).

La **Figura 3.42** muestra la clasificación general de los métodos de regeneración siguiendo dos criterios:

1. **El mecanismo de regeneración:** las vías de regeneración implicados en la remoción de los adsorbatos retenidos en el AC.

La regeneración puede proceder a través de diferentes vías, algunas de las cuales cambian el equilibrio de adsorción hacia la desorción a través de los siguientes métodos: calentamiento, despresurización, variación del pH o cambio del medio que rodea el AC a un fluido que extrae eficientemente el adsorbato. El adsorbato también puede removerse convirtiéndolo en productos más fáciles de remover mediante reacciones químicas o procesos de degradación (Salvador et al., 2015a).

2. **El tipo de agente regenerador:** el agente principal que induce la regeneración. Los agentes de regeneración incluyen los siguientes: (i) especies químicas inertes (gases inertes, vapor); (ii) reactivos (gases oxidantes, reactivos inorgánicos); (iii) solventes (solventes orgánicos, solventes supercríticos); (iv) corriente eléctrica; (v) ondas y (vi) microorganismos. Además del agente principal, también hay que considerar la presencia de otros agentes (como catalizadores), ya que la regeneración difiere en función de qué elementos estén presentes en cada caso (Salvador et al., 2015a).

		Tipo de mecanismo de regeneración				
		Extracción	Cambios de pH	Reacción / Degradación	Desorción térmica	Vacío
Tipo de agente regenerador	Gases calientes	Regeneración Térmica			Aplicación de vacío	
	Ondas					
	Corrientes eléctricas	Regeneración Química				
	Reactivos químicos					
	Fluidos supercríticos					
	Microorganismos	Regeneración Microbiológica				

Figura 3.42: Clasificación general de los métodos de regeneración de acuerdo al tipo de mecanismo y al agente regenerador (adaptado de Salvador et al., 2015a).

La regeneración térmica remueve los adsorbatos retenidos mediante diferentes técnicas de calentamiento. La regeneración química utiliza una amplia variedad de reactivos para remover los contaminantes. Los métodos microbiológicos y de regeneración por vacío utilizan características particulares que los diferencian de los demás: el uso de microorganismos y la desorción por vacío como mecanismo de regeneración, respectivamente (Salvador et al., 2015a).

Dentro de los cuatro grupos principales, cada método representa una combinación particular de "mecanismo de regeneración-agente regenerador" que lo diferencia de los demás (Salvador et al., 2015b).

Los métodos microbiológicos y de aplicación al vacío no son aplicados a escala industrial.

El **método microbiológico** requiere un elevado tiempo de operación y es aplicable solo en el caso de adsorbatos de naturaleza biodegradable (Martín González, 2019). Utiliza microorganismos

aeróbicos o anaeróbicos para eliminar los adsorbatos biodegradables. El carbono se pone en contacto con un disolvente que también contiene microorganismos. Los compuestos se desorben por difusión desde los poros hasta la solución donde los microorganismos digieren los compuestos, transformándose luego en sustancias no tóxicas. En consecuencia, se mantiene una baja concentración de soluto, lo que facilita la desorción del adsorbato. En comparación con la regeneración térmica, este método consume mucha menos energía ya que opera a bajas temperaturas. Sin embargo, el principal problema es que la temperatura, el pH y la concentración de la solución deben mantenerse bajo estricto control para mantener la colonia de microorganismos en un nivel adecuado (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006).

La **aplicación de vacío** cambia el equilibrio de adsorción hacia la desorción al reducir la presión del lecho. Este mecanismo juega un papel clave en los procesos de VSA (*Vacuum Swing Adsorption*); sin embargo, este método se centra en la separación y purificación de corrientes gaseosas, no en la regeneración del adsorbente. Por lo tanto, el potencial de la desorción al vacío aún no se ha utilizado para desarrollar un verdadero método de regeneración (Salvador et al., 2015b).

3.4.13.1 Métodos térmicos

Este método remueve los contaminantes retenidos en la superficie de los materiales carbonosos porosos calentándolos. Dentro de la regeneración térmica se clasifican tres subgrupos, según el mecanismo de regeneración:

1. Métodos de desorción térmica.
2. Métodos de desorción y descomposición.
3. Métodos de gasificación.

El uso de diferentes agentes regeneradores: a. gases calientes (gases inertes, CO₂ y vapor), b. corrientes eléctricas, c. metales y d. ondas físicas, dentro de cada grupo ofrece 8 métodos diferentes de regeneración térmica (**Figura 3.43**)

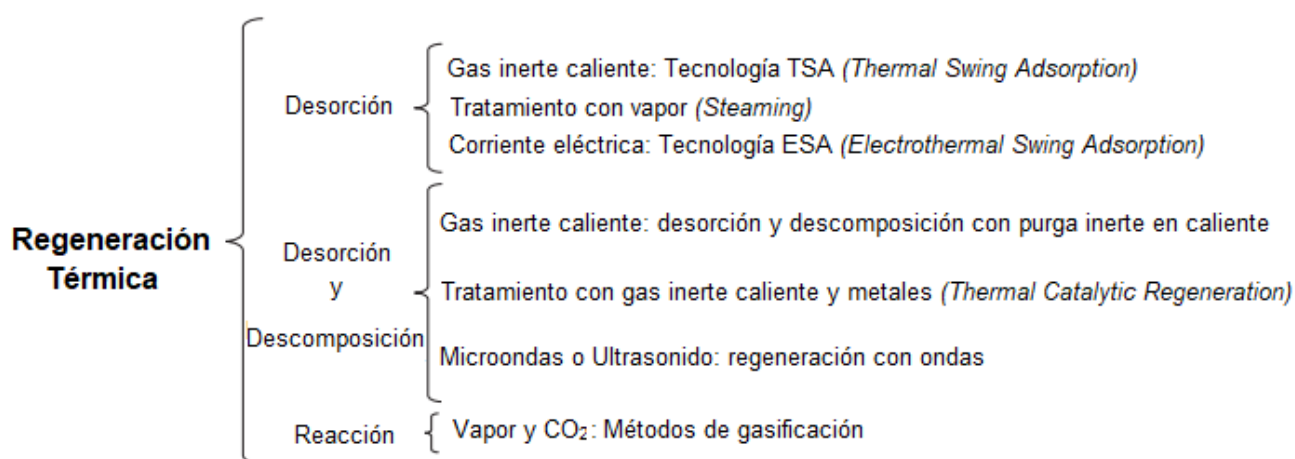


Figura 3.43: Clasificación de los métodos térmicos de regeneración (adaptado de Salvador et al., 2015a).

La regeneración térmica consiste básicamente en calentar el AC saturado para proporcionar la cantidad de energía necesaria para remover el adsorbato retenido. Varios métodos que utilizan este principio se denominan indistintamente “regeneración térmica” a pesar de presentar diferencias muy significativas. La raíz de estas diferencias radica en el diferente comportamiento de los sistemas,

dependiendo del adsorbato retenido. Este comportamiento ha sido estudiado en varios trabajos que clasifican los adsorbatos en función de su respuesta cuando se retienen en un AC y se exponen a un gas inerte caliente.

Las clasificaciones se pueden resumir como:

1. Existe una serie de compuestos que se remueven completamente en su forma original por desorción. Los métodos de regeneración por desorción térmica incluyen la regeneración de AC saturados con estos compuestos (ver **Figura 3.43**). Estos procedimientos se caracterizan por la remoción exclusiva de los adsorbatos mediante desorción térmica.
2. Ciertos compuestos no pueden eliminarse por simple desorción. En este caso, se produce la descomposición de una parte del adsorbato, dejando un residuo carbonizado en el AC. Los métodos de regeneración por desorción térmica y descomposición incluyen la regeneración de AC saturados con estos compuestos (ver **Figura 3.423**).

Finalmente, la acumulación de residuos carbonizados provoca una pérdida gradual de la actividad adsorbente del AC. Por lo tanto, una reacción química se vuelve esencial para eliminar ese carbón y regenerar completamente el AC. En concreto, este procedimiento consiste en una reacción de gasificación utilizando oxidantes suaves gaseosos, CO_2 y H_2O , a altas temperaturas. Los métodos de gasificación incluyen reacciones que eliminan los residuos carbonizados formados después de la descomposición térmica de ciertos adsorbatos (ver **Figura 3.43**).

En el primer subgrupo, **los métodos de desorción térmica**, se tratan los AC saturados con compuestos removibles por simple desorción térmica. En el método TSA, un gas inerte a temperaturas inferiores a $300\text{ }^\circ\text{C}$ calienta el adsorbente. Es el método de desorción más común y es muy eficiente a pesar de tener algunos inconvenientes: etapas de desorción lentas, dificultad en la recuperación del adsorbato eliminado, baja eficiencia energética, etc. El tratamiento con vapor y ESA son las alternativas existentes a TSA. En el tratamiento con vapor (temperaturas inferiores a $200\text{ }^\circ\text{C}$), las etapas de desorción también son lentas, y la presencia de humedad remanente en el AC después del tratamiento dificulta las adsorciones posteriores. El ESA es un método rápido y eficiente, pero no puede regenerar las morfologías tradicionales de los lechos de AC, ya sea en forma granular o en polvo.

El segundo subgrupo, **los métodos de desorción y descomposición**, se ocupan de los AC que contienen compuestos que sufren algún tipo de descomposición durante su eliminación. El uso de gases inertes a altas temperaturas, $800\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$, es típico de desorción y descomposición con purga inerte en caliente. Los contaminantes sufren una o varias descomposiciones térmicas durante el calentamiento y generalmente dejan un residuo carbonoso en la superficie del AC. La destrucción continua y el bloqueo de la porosidad provocan una disminución gradual de la capacidad de adsorción. Como consecuencia, la gasificación de este residuo carbonizado se vuelve críticamente necesaria. En la regeneración térmica catalítica, los metales que presentan determinadas propiedades catalíticas se impregnan en los AC, facilitando así la desorción y descomposición de los contaminantes. Otra opción es utilizar ondas como fuente de energía. La regeneración con microondas es rápida pero no permite eliminar por completo los adsorbatos fuertemente retenidos, como el fenol. La regeneración con ultrasonido es ineficaz ya que sus efectos no alcanzan la microporosidad interna del AC. En ambos casos, los adsorbatos se destruyen después de ser desorbidos por efecto de las ondas.

Por último, los **métodos de gasificación** remueven los residuos carbonizados descritos anteriormente para recuperar completamente la capacidad de adsorción original de los AC. Se utiliza CO_2 y vapor a altas temperaturas, $800\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$. La destrucción de la estructura del adsorbente es inevitable durante la eliminación del residuo. Por lo tanto, es necesario controlar el grado de

gasificación para evitar pérdidas significativas de adsorbente. Si se utilizan condiciones muy agresivas, estas pérdidas serán económicamente inaceptables para el proceso.

Los métodos de gasificación y los del segundo subgrupo son regeneraciones en condiciones de activación y como descomponen a los adsorbatos desorbidos es más apropiado llamarlos reactivaciones.

De los métodos mencionados, el calentamiento con gases inertes y la gasificación con vapor son los más tradicionales y a pesar de sus inconvenientes son los únicos empleados con fines industriales. Se puede sugerir que el método ESA y la regeneración con microondas ofrecen el mejor potencial para reemplazar la regeneración térmica más tradicional, pero aún no se han extendido al ámbito industrial ya que tienen algunos inconvenientes que quedan por resolver. Sin embargo, la mejor perspectiva en cuanto al desarrollo en regeneración térmica debe apoyarse en estos dos métodos porque comparten una base muy ventajosa: ambos utilizan tecnologías limpias y altamente eficientes y permiten que los contaminantes retenidos en los ACs sean recuperados (ESA) o destruidos (Microondas) (Salvador et al., 2015a).

3.4.13.2 Métodos químicos

Los primeros acercamientos a la regeneración química surgieron como alternativas a la regeneración térmica tradicional para reducir los requerimientos energéticos y mejorar la eficiencia de la regeneración. La regeneración química emplea una amplia variedad de reactivos para eliminar los adsorbatos y según el mecanismo pueden subdividirse en tres grupos:

1. Métodos de extracción.
2. Métodos de cambio de pH y/o degradación.
3. Métodos de reacción oxidativa.

El uso de diferentes agentes regeneradores: **a) fluidos** (agua líquida, solventes orgánicos y fluidos supercríticos), **b) corrientes eléctricas**, **c) NaOH** y **d) agentes oxidantes** (O_2 , O_3 , UV, H_2H_2 , Fenton, Foto-fenton y $S_2O_8^{2-}$), dentro de cada grupo ofrece 12 métodos diferentes de regeneración química (Figura 3.44). De estos tres subgrupos, los métodos de reacción oxidativa son métodos destructivos que oxidan y descomponen los adsorbatos y por lo tanto la recuperación de los mismo no es posible.

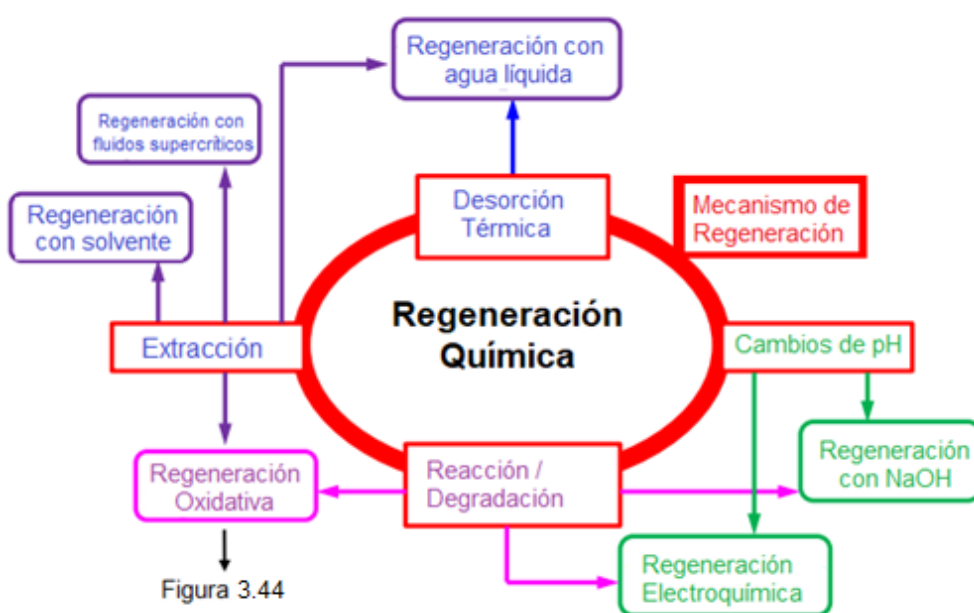


Figura 3.44: Clasificación de métodos químicos de regeneración (adaptado de Salvador et al., 2015b).

La regeneración con agua líquida, solventes orgánicos y fluidos supercríticos se rigen por un mecanismo de extracción. En la regeneración electroquímica y de NaOH, los AC se rehabilitan mediante cambios en el pH y/o degradación de los compuestos retenidos. Ambos métodos se diferencian claramente porque emplean corrientes eléctricas y NaOH como agentes de regeneración, respectivamente. La regeneración oxidativa degrada los contaminantes a través de una reacción de oxidación. Dentro de este método surgen dos grandes variaciones, que se diferencian en el uso o no de O_2 como agente oxidante. Los métodos de O_2 incluyen WAR (*Wet Air Regeneration*), regeneración térmica oxidativa, regeneración térmica oxidativa catalítica y regeneración con ozono. La regeneración oxidativa sin O_2 consiste en la regeneración fotocatalítica, regeneración con persulfato y la regeneración con H_2O_2 , que cubre WPR (*Wet Peroxide Regeneration*), PWPR (*Photo-Wet Peroxide Regeneration*), FR (*Fenton Regeneration*) y PFR (*Photo-Fenton Regeneration*) (Figura 3.45).

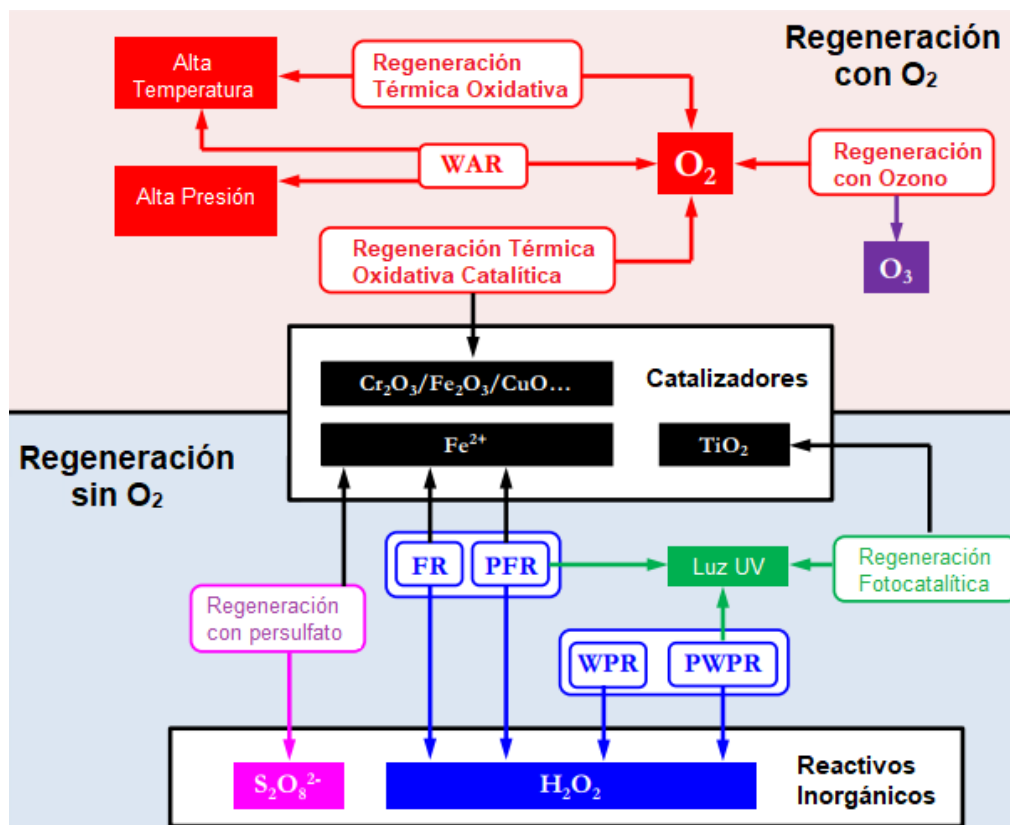


Figura 3.45: Clasificación de los métodos con reacción oxidativa (adaptado de Salvador et al., 2015b).

De todos estos métodos, la regeneración con NaOH se puede utilizar como método no destructivo para el caso de los tintes aniónicos. Por más que no reaccionen directamente con el NaOH son removidos cuando cambia el pH de la superficie adsorbente. Los AC están cargados negativamente debido al alto pH del medio y la intensificación de las fuerzas electrostáticas repulsivas entre las moléculas aniónicas adsorbidas y la superficie del carbono rompe los enlaces adsorbente-adsorbato.

Este método es una alternativa atractiva a otros métodos térmicos y químicos porque emplea condiciones de regeneración suaves y no utiliza reactivos químicos costosos. Sin embargo, el largo tiempo requerido y las eficiencias de regeneración bajas generalmente inferiores al 80%, lo convierten en una opción de regeneración menos factible.

Además de su ineficacia, la etapa de regeneración de NaOH debe ir seguida de un tratamiento de lavado para eliminar los grupos OH^- restantes que contaminan la superficie del AC antes de una posterior adsorción. Esta etapa intermedia también limita sus posibles aplicaciones.

De los métodos mencionados, los ecológicos como la regeneración electroquímica y supercrítica proporcionan nuevas posibilidades para la rehabilitación de ACs (contrario al método de extracción con solventes orgánicos). La regeneración electroquímica es un método eficaz que no requiere reactivos peligrosos. Además, conlleva grandes beneficios ambientales porque es capaz de destruir los contaminantes. Sin embargo, las instalaciones experimentales requeridas dificultan el tratamiento de grandes cantidades de adsorbente.

Por otro lado, la regeneración supercrítica con CO_2 supercrítico puede ser útil cuando los adsorbatos consisten en especies altamente volátiles porque permite la rehabilitación de los AC y la recuperación de estas especies sin dificultad. El empleo de agua supercrítica es más interesante. Este método regenera eficientemente los AC que contienen especies difíciles de eliminar, como el fenol, en solo unos minutos. Las altas constantes críticas de este fluido son la principal desventaja de este método.

A pesar de estas ventajas, ninguno de estos métodos ha podido reemplazar los métodos térmicos tradicionales utilizados en aplicaciones industriales. Esta situación es una clara señal de que aún es necesaria una mayor investigación de la regeneración de adsorbentes carbonosos. El trabajo futuro debe desarrollar nuevos métodos de regeneración y optimizar los existentes para proporcionar alternativas altamente eficientes, respetuosas con el medio ambiente y económicamente atractivas (Salvador et al., 2015b).

Una descripción detallada de cada uno de los métodos de regeneración mencionados, tanto físicos como químicos puede consultarse en los extensos *reviews* de Salvador et al. (2015a,b).

3.5 Sistemas adsorbentes compuestos y comparaciones

Habiendo analizado la adsorción de tintes con AC y con los polielectrolitos naturales (quitosano, alginato y pectina), resta profundizar en comparaciones de especial interés:

- Para un mismo colorante y condiciones óptimas de adsorción comparar qué ventajas ofrece un sistema compuesto o combinado sobre el sistema de adsorción simple.
- Para un mismo sistema de adsorción comparar cómo varían las capacidades de adsorción según la naturaleza del colorante en estudio.

Estas comparaciones pueden realizarse observando los datos de la **Tabla 3.12**. Donde las condiciones de isoterma son: concentración de adsorbente, temperatura, tiempo de contacto, pH de la solución y concentración del colorante.

Tabla 3.12: Propiedades de adsorción de la remoción de los tintes **Azul Ácido 29** y **Azul de Metileno** utilizando diferentes compuestos a base de quitosano (adaptado de [Auta & Hameed, 2013](#)).

Adsorbente	Colorante	Condiciones de isoterma	$q_{\text{máx}}$ teórico (mg/g)	Isoterma	Cinética
Quitosano-AC	Azul Ácido 29	1g/L; 50°C; 100 min; pH 3; 50-350mg/L	596,4	Langmuir	Pseudo-segundo orden
Quitosano	Azul Ácido 29	1g/L; 50°C; 200 min; pH 3; 50-350mg/L	376,9	Langmuir	Pseudo-segundo orden
Quitosano-AC	Azul de Metileno	1g/L; 50°C; 200 min; pH 7; 50-350mg/L	388,1	Langmuir	Pseudo-segundo orden
Quitosano	Azul de Metileno	1g/L; 50°C; 1000 min; pH 10; 50-350mg/L	234,5	Langmuir	Pseudo-segundo orden

A partir de los datos provistos en la **Tabla 3.12** podemos observar claramente que, en este caso, bajo el mismo colorante de estudio: Azul Ácido 29 y Azul de Metileno y condiciones óptimas de adsorción, el uso de un sistema adsorbente combinado de quitosano y carbón activado (AC) tiene un efecto sinérgico ya que otorga, por sobre el sistema adsorbente con quitosano solo, una mejora significativa en la máxima capacidad de adsorción (un aumento del 58,2 % y 65,5% para Azul Ácido 29 y Azul de Metileno respectivamente), que, en definitiva, es el parámetro de mayor interés que se busca maximizar.

Para entender mejor las causas de esta mejora tenemos que hablar sobre la estructura de los adsorbentes utilizados. [Auta & Hameed \(2013\)](#) resaltan las características atractivas del quitosano en la adsorción tales como: presencia de grupos hidroxilo (-OH), amino (-NH₂), flexibilidad de sus cadenas, entre otras. Sin embargo, los autores remarcan que el quitosano por sí solo, como adsorbente sólido, también tiene algunas desventajas químicas y mecánicas que incluyen: la formación de una solución coloidal cuando entra en contacto con el agua, la disolución en ácidos, la gelificación en solución acuosa, la susceptibilidad a la degradación bioquímica y microbiológica y un área superficial reducida. Los autores afirman que la funcionalización (*chemical grafting*) y reticulación (*crosslinking*) (que ya se describieron en la sección 3.5.2.2) ayuda a mejorar su estabilidad química mientras que su resistencia mecánica se mejora mediante modificaciones físicas que incluyen granulación e impregnación de su polvo sobre un soporte.

De esta manera sintetizan dos sistemas adsorbentes que son los aquí comparados: “perlas de quitosano entrecruzado” (CCB, del inglés *crosslinked chitosan beads*) y un sistema adsorbente compuesto con carbón activado, al que llamaron WTAC-CCB por sus siglas en inglés *Waste Tea*

Activated Carbon-Chitosan Composite Beads, donde el agente entrecruzante que utilizaron fue epiclorhidrina.

Los autores explican, mediante sus estudios de FTIR, que el incremento en la capacidad de adsorción se debe a la combinación positiva de los grupos funcionales propios del WTAC y del quitosano. Es decir, en el material compuesto, se disponen de un mayor número de grupos funcionales además de un mayor área superficial y estructura porosa que ayudan a incrementar la capacidad de adsorción.

En cuanto a la segunda comparación, observando los valores de la **Tabla 3.12**, vemos que la capacidad de adsorción del quitosano es mayor para el Azul Ácido 29 que para el Azul de Metileno (376,9 vs 234,5 mg/g), en las condiciones óptimas de adsorción para cada colorante. Recordando el carácter policatiónico del quitosano, esto era de esperar ya que, el Azul de Metileno es un colorante catiónico y el Azul Ácido 29 es un colorante aniónico (**Figura 3.46**). Es decir, para el Azul Ácido 29 la condición óptima a un pH = 3 deja la superficie del adsorbente de quitosano cargada positivamente (ya que es un pH menor al pH_{ZPC} determinado con un valor de 5,6) lo que favorece la adsorción debido a la atracción electrostática con el colorante de carga negativa. En cambio, con el Azul de Metileno al ser un colorante catiónico la condición óptima se mueve a pH básicos (pH = 10, muy por encima del pH_{ZPC} , lo que, en este caso, dejaría una superficie neutra) para dejar la superficie del adsorbente de quitosano desprotonada y evitar repulsión electrostática. Sin embargo, la ausencia de un aporte electrostático atractivo se ve reflejado en una menor capacidad de adsorción. La misma tendencia se observa con el adsorbente compuesto.

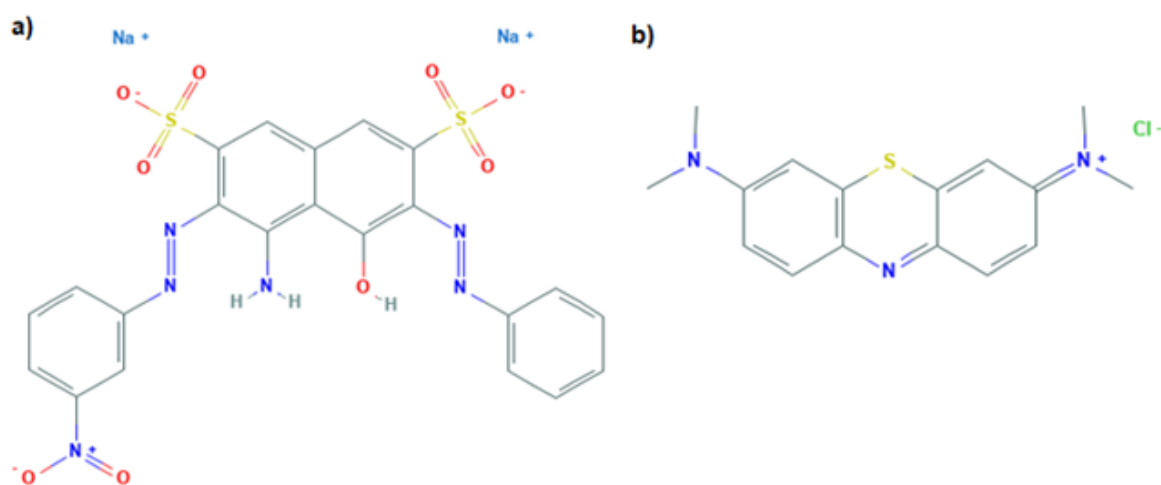


Figura 3.46: Estructura molecular del **a)** Azul Ácido 29 y **b)** Azul de Metileno (adaptado de [PubChem](#)).

Por otro lado, para la comparación de sistemas compuestos con alginato se puede usar como ejemplo el trabajo de [Hassan et al. \(2014\)](#).

En este trabajo se comparan tres adsorbentes: AC activado con NaOH a partir de cáscaras de coco (al que los autores abrevian como **C**), perlas de **alginato de calcio (CA)** a partir de una solución de alginato de sodio (al que los autores abrevian como **AB**) y perlas compuestas de CA/AC (al que los autores abrevian como **ACB**), para la adsorción de Azul de Metileno. Los resultados de las propiedades y condiciones de adsorción se resumen en la **Tabla 3.13**.

Tabla 3.13: Propiedades de adsorción de la remoción del tinte Azul de Metileno utilizando tres diferentes adsorbentes (Hassan et al., 2014).

Adsorbente	Colorante	Condiciones de isoterma	$q_{\text{máx}}$ teórico (mg/g)	Isoterma	Cinética
AC	Azul de Metileno	1g/L; 20°C; 24h; pH 7,5; 1000mg/L	1030	Langmuir	Pseudo-segundo orden
Perlas de CA	Azul de Metileno	1g/L; 20°C; 24h; pH 7,5; 1000mg/L	800	Langmuir	Pseudo-segundo orden
Perlas de CA/AC	Azul de Metileno	1g/L; 20°C; 24h; pH 7,5; 1000mg/L	892	Langmuir	Pseudo-segundo orden

Como se puede observar, en este caso, el sistema combinado no tuvo un efecto sinérgico ya que la capacidad de adsorción obtenida no supera la del AC por sí solo. Los autores justifican esta tendencia por el área superficial (A_{BET} o S_{BET}) el cual es 1620,0; 32,7; 733,8 m^2/g para el AC, las perlas de CA y el sistema combinado respectivamente. Los autores afirman que la gran capacidad de adsorción de las perlas de CA a pesar de su baja área superficial se debe a que tiene mayor cantidad de grupos funcionales ácidos.

El comportamiento de los adsorbentes según el pH se muestra en la **Figura 3.47**.

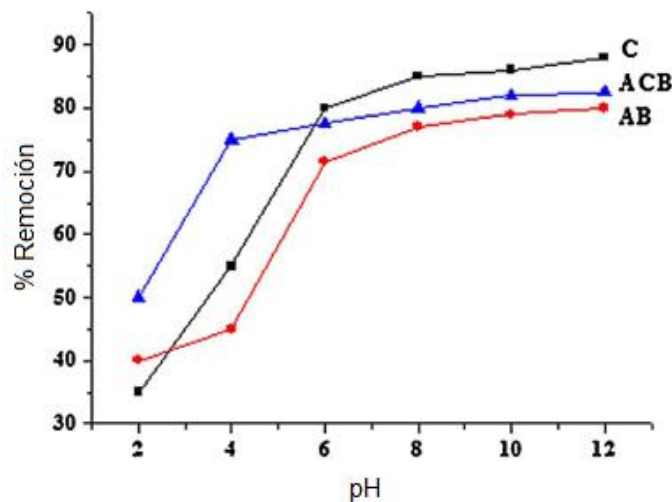


Figura 3.47: Efecto del pH en el porcentaje de remoción de Azul de Metileno del adsorbente de carbón activado (C), perlas de alginato de calcio (AB) y perlas compuestas de alginato de calcio/carbón activado (ACB) (adaptado de Hassan et al., 2014).

El grado de adsorción de los colorantes iónicos sobre la superficie del adsorbente está influenciado principalmente por la carga superficial del adsorbente, que se ve afectada por el pH de la solución. El pH_{ZPC} determinado fue 7,8; 6,0 y 7,1 para el adsorbente de AC, las perlas de CA y el sistema combinado respectivamente. Esto quiere decir que, por debajo de estos valores de pH, la superficie de aquellos adsorbentes que tengan simultáneamente grupos funcionales protonables ácidos y básicos (como puede ser el caso del carbón activado y el sistema combinado) se encontraría con una carga superficial neta positiva, desfavorable para la adsorción del colorante catiónico Azul de Metileno por repulsión electrostática. En el caso del adsorbente de alginato, con grupos carboxilo, a valores de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$ la superficie seguiría neutra, pero como la atracción electrostática es el mecanismo principal de adsorción, a $\text{pH} < 6$ se puede observar cómo la eficiencia de remoción disminuye rápida y drásticamente. El sistema de AC y el combinado son mucho menos sensibles.

Una posible explicación puede tener que ver con las interacciones involucradas. Si recordamos lo explicado en la sección 3.4, en el AC uno de los mecanismos de adsorción más importantes implica la interacción entre los electrones π deslocalizados de la superficie del carbón y los electrones libres de la molécula de tinte (anillos aromáticos y enlaces $-N=N-$ o $-N=C-C=C-$).

Los autores explican que la disminución en la remoción de Azul de Metileno a valores de pH más bajos puede estar relacionada con la competencia de protones con el Azul de Metileno por los sitios de adsorción disponibles.

Este es un ejemplo donde puede ser cuestionable el uso del sistema combinado y debería analizarse si hay un ahorro económico sobre el sistema de AC por sí solo o si es económicamente conveniente usar directamente las perlas de CA sin AC, dado que la diferencia tampoco es muy grande y además el tiempo en que alcanzó el equilibrio para este último es mucho menor que para los otros dos sistemas (> 2 horas para el adsorbente de CA vs > 8 h para los otros dos adsorbentes), como se puede ver en la **Figura 3.48**.

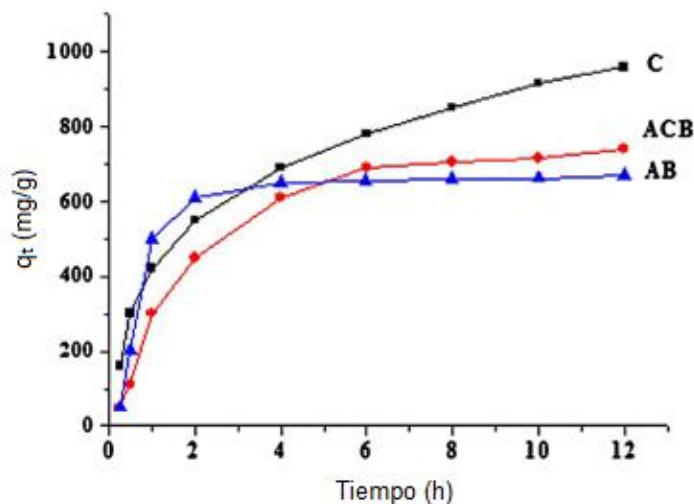


Figura 3.48: Efecto del tiempo sobre la capacidad de adsorción de Azul de Metileno (q_t) del adsorbente de carbón activado (C), perlas de alginato de calcio (AB) y perlas compuestas de alginato de calcio/carbón activado (ACB) (adaptado de [Hassan et al., 2014](#)).

Otra comparación relevante puede hacerse entre los trabajos de [Hassan et al. \(2014\)](#) y [Auta & Hameed \(2013\)](#). En condiciones óptimas, los valores de capacidad de adsorción para colorantes catiónicos de un sistema adsorbente a base de alginato siempre van a ser más altos que los obtenidos con un adsorbente a base de quitosano, por las mismas razones explicadas anteriormente. Si comparamos el valor de capacidad de adsorción del quitosano sobre el Azul de Metileno en el trabajo de [Auta & Hameed \(2013\)](#) a la temperatura de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ con el obtenido con las perlas de CA en el trabajo de [Hassan et al. \(2014\)](#) a la misma temperatura vemos que con las perlas de CA se obtiene una capacidad de adsorción de más del doble respecto al valor obtenido con quitosano ($172,67$ vs 406 mg/g).

En conclusión, entendiendo la naturaleza química propia de los adsorbatos y adsorbentes lo lógico sería optar por adsorbentes a base de quitosano para colorantes aniónicos y sistemas a base de alginato para colorantes catiónicos. En cuanto se combinen con AC, la química superficial se complejiza y se tienen que tener en cuenta otras posibles interacciones además de las electrostáticas, así como también la importancia de la estructura porosa.

3.5.1 Perspectivas futuras: sistemas adsorbentes alternativos novedosos

Se están investigando sistemas adsorbentes alternativos de tipo “esponjas”, es decir, macroestructuras tridimensionales (3D) caracterizadas por una buena integridad, alta flexibilidad, alta área superficial, alta eficiencia de remoción de colorantes iónicos y alta selectividad. Entre estos sistemas se encuentran las ya mencionadas esponjas porosas basadas en complejos de polielectrolitos quitosano-alginato y las basadas en PECs de quitosano-pectina, discutidas en la sección 3.3.7.6 y 3.3.7.7 con los trabajos de [Zeng et al. \(2019\)](#) y [Attallah & Mamdouh \(2021\)](#).

Otro estudio de este tipo es el realizado por [Li et al. \(2021\)](#). En este trabajo, los autores proponen un nuevo método ecológico para la preparación de una esponja de nanofibrillas de celulosa/quitosano (CNF/CS) utilizando un tratamiento dehidrotermal (DHT del inglés *dehydrothermal treatment*, es una técnica de calentamiento en vacío durante tiempos prolongados) sin la necesidad de entrecruzantes químicos (**Figura 3.49**).

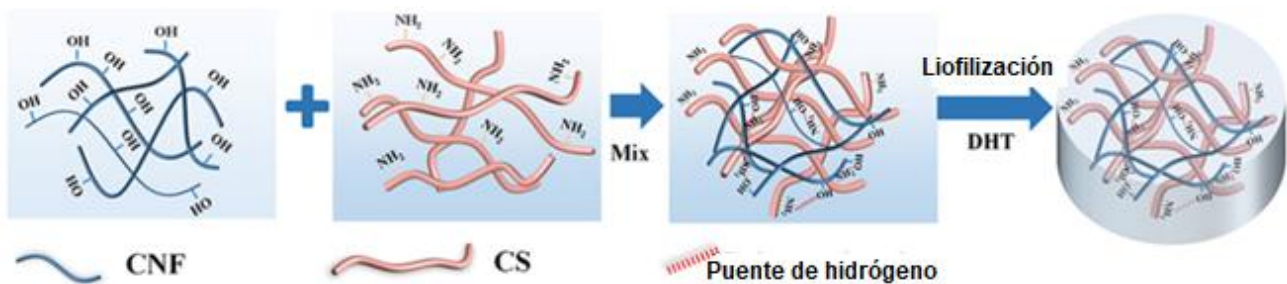


Figura 3.49: Ilustración esquemática del proceso de preparación de la esponja CNF/CS. CNF: nanofibrillas de celulosa; CS: quitosano; DHT: tratamiento dehidrotérmico (adaptado de [Li et al. 2021](#)).

Los autores afirman que la nanocelulosa derivada de diversas fuentes naturales es un agente de refuerzo ideal en compuestos poliméricos, debido a su alta área superficial específica, alta resistencia mecánica, excelente funcionalización superficial y disponibilidad a gran escala.

En el trabajo se evaluaron los efectos del pH, la relación de masa CNF/CS, la dosis de adsorbente, el tiempo de contacto, la concentración inicial de colorante y la temperatura sobre el rendimiento de adsorción de la esponja desarrollada, y se analizaron la cinética de adsorción, las isotermas y la termodinámica. Los autores evaluaron el rendimiento de adsorción de la esponja desarrollada utilizando Azul Reactivo 221 (RB) como tinte modelo. Los resultados que obtuvieron de los experimentos en *batch* fueron una capacidad máxima de adsorción de 793,7 mg/g ($q_{\text{máx}}$ experimental) a 313 K, pH = 6, 1g/L de adsorbente y 1000mg/L de concentración de tinte inicial. Mediante los estudios cinéticos y termodinámicos describen al proceso de adsorción de RB siguiendo una cinética de pseudo-segundo orden y un modelo de isoterma de Langmuir con lo que sugieren que la adsorción ocurre por quimisorción, en monocapa y de manera endotérmica. En cuanto a las interacciones involucradas los autores indican que la adsorción se vio fuertemente favorecida por la interacción electrostática entre los grupos amino protonados del quitosano con carga positiva y los grupos sulfonilo del colorante con carga negativa. El enlace de hidrógeno entre los átomos de hidrógeno disponibles en la superficie de la esponja y los átomos de oxígeno/nitrógeno del RB también promueve la adsorción, al igual que la atracción por interacción n- π entre el par solitario de electrones en el oxígeno y el orbital π del anillo aromático (**Figura 3.50**).

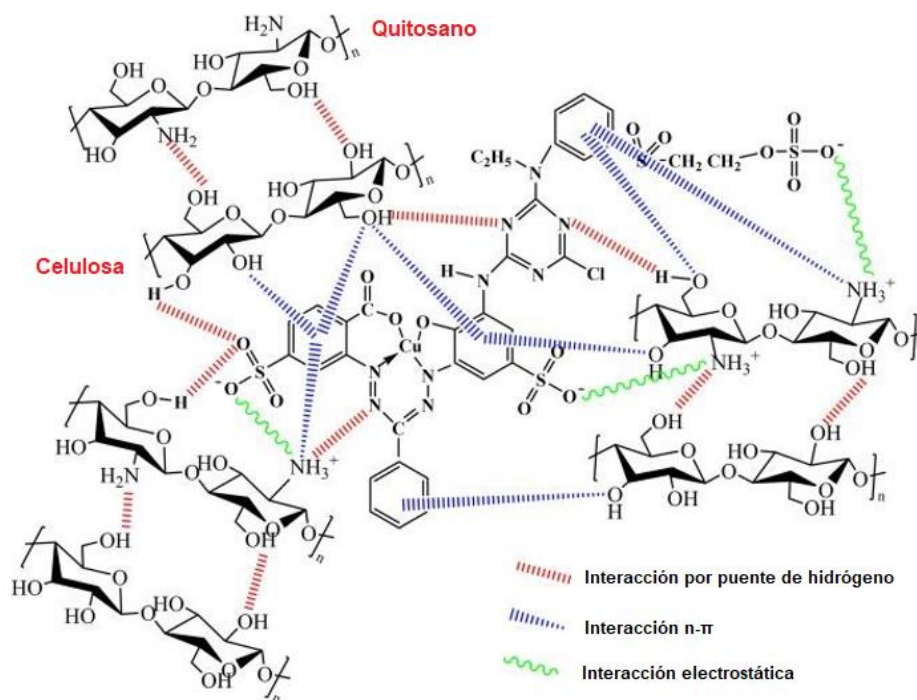


Figura 3.50: Ilustración esquemática del posible mecanismo de adsorción de RB en la esponja CNF/CS (adaptado de Li et al. 2021).

Los autores también evaluaron la selectividad de la esponja y su eficiencia luego de cinco ciclos de adsorción-desorción. Para la evaluación de la selectividad estudiaron la capacidad de adsorción de la esponja CNF/CS frente a seis tipos de tintes: Azul Reactivo 221 (RB), Rojo Reactivo SHF-GD (RR), Rojo Congo (CR), Naranja de Metilo (MO), Violeta de Metilo (MV) y Azul de Metileno (MB) a la concentración inicial de colorante de 200 mg/L.

Los resultados que obtuvieron (**Figura 3.51**) demostraron que bajo el mismo conjunto de condiciones experimentales ($C_0 = 200$ mg/L, $t = 40$ min, $\text{pH} = 6$, $T = 30^\circ\text{C}$, cantidad de adsorbente = 1 g/L), la esponja CNF/CS adsorbe los colorantes aniónicos (RB, RR, CR, MO) de manera mucho más eficiente que los colorantes catiónicos (MV, MB). Las eficiencias de eliminación de las moléculas de colorante aniónicas RB, RR, CR y MO fueron de: 98,52; 99,86; 99,52 y 77,32%, respectivamente, y las soluciones de tinte se volvieron casi incoloras después de la adsorción. Por el contrario, las soluciones MV y MB no mostraron cambios apreciables de color durante el experimento. Esto indica que la esponja CNF/CS adsorbe selectivamente colorantes con muchos grupos sulfónicos, especialmente los colorantes reactivos con grupos bifuncionales. Las moléculas de colorante MV y MB que contienen grupos de amonio cuaternario cargados positivamente no pueden adsorberse eficazmente en CNF/CS debido a la repulsión electrostática.

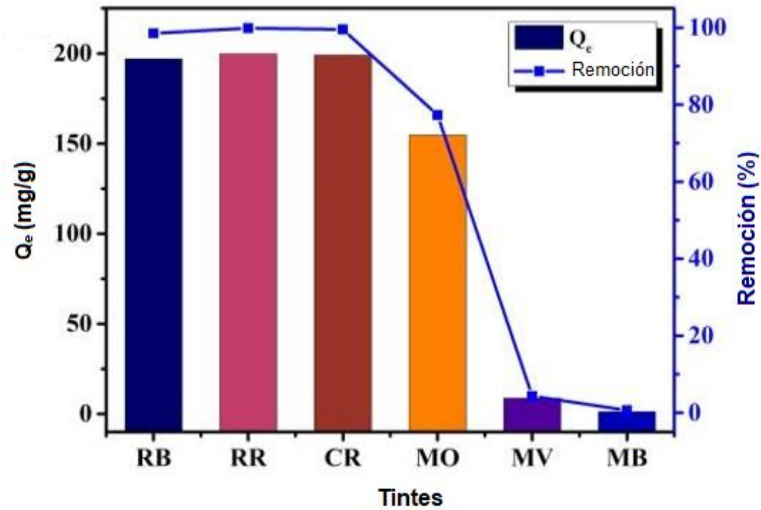


Figura 3.51: Capacidades de adsorción y eficiencias de remoción logradas, en el equilibrio, con la esponja CNF/CS para los 6 tipos de tintes estudiados (adaptado de Li et al. 2021).

Para los estudios de regeneración, desorbieron el tinte de la esponja en un ambiente alcalino y luego regeneraron la esponja en una solución 0,1 M de HCl. Como se muestra en la **Figura 3.52**, la eficiencia de remoción fue superior al 50% después de cinco ciclos de adsorción-desorción en una solución de RB de 200 mg/L. La estructura de CNF/CS también permaneció intacta después de la regeneración, lo que indica que la esponja es muy estable y flexible (el fuerte enlace de hidrógeno entre CNF y CS permite esto, mostrando una buena compatibilidad entre las nanofibrillas de celulosa y quitosano).

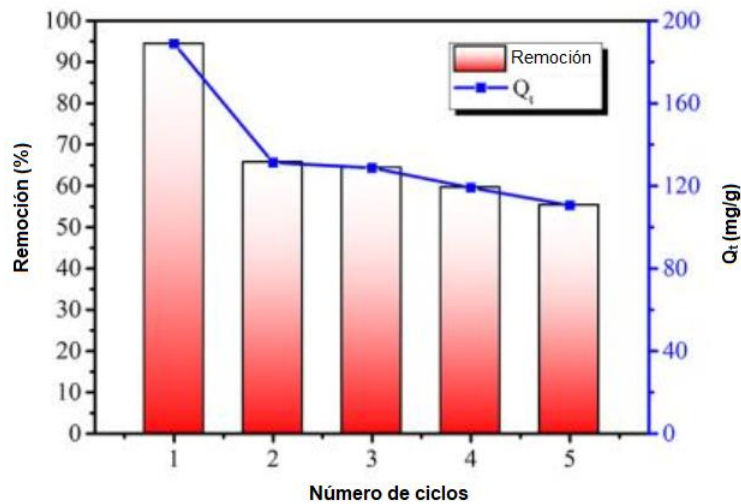


Figura 3.52: Reusabilidad de la esponja CNF/CS para la adsorción de RB (adaptado de Li et al. 2021).

En conclusión, la esponja desarrollada por Li et al. (2021) es un ejemplo de un adsorbente no convencional amigable con el medio ambiente muy prometedor. Con sus excelentes propiedades constituye un candidato con mucho potencial para la remoción selectiva de colorantes aniónicos de aguas residuales industriales, especialmente de efluentes tan complejos como los de la industria textil.

4. Discusión final y conclusiones

La industria textil es una de las industrias más contaminantes del mundo y de mayor impacto sobre el medio ambiente no solo por los grandes volúmenes de agua residual que genera sino también por las características particulares de sus efluentes: el color y la toxicidad de algunos tintes y aditivos utilizados en el proceso de teñido. De esta manera, se realizó una búsqueda bibliográfica detallada de las características de los colorantes responsables del color, su clasificación, su toxicidad y posibles impactos en el medio ambiente, así como también de los métodos de medición de color. Se investigó el funcionamiento y los métodos de teñido en la industria textil para entender cómo son usados y aplicados los colorantes a las fibras y tejidos textiles y cómo se generan los efluentes.

Se realizó un relevamiento del sector textil en la Argentina y su legislación para concluir que, en nuestro país, incluso la provincia más poblada, Buenos Aires, donde se asientan gran parte de las PyMEs del sector, no existe una legislación rigurosa que regule la concentración de los colorantes vertidos. Con este trabajo se espera remarcar la importancia en el control de los efluentes coloreados vertidos.

Se investigaron las distintas tecnologías existentes para tratar estos efluentes ahondando en los mecanismos, ventajas y desventajas de cada una, llegando a la conclusión que los efluentes textiles reales son sistemas complejos para los cuales no existe un único tratamiento. Suelen ser necesarios múltiples tratamientos de distintos tipos y en diferentes combinaciones para llegar a estándares mínimos aceptables para la liberación de los mismos a un cuerpo receptor sin producir impactos ambientales.

Entra las distintas tecnologías investigadas se hizo énfasis en los sistemas adsorbentes por el gran potencial que presentan. Este potencial se encuentra en la gran versatilidad de estos sistemas y la posibilidad de poder desarrollarse a partir de biomateriales que pueden obtenerse a partir de subproductos o residuos agroindustriales, lo que representa un beneficio adicional de revalorización. Además, la tecnología de adsorción presenta una clara ventaja sobre otras disponibles: la posibilidad de reciclar los colorantes. En este trabajo se investigó sobre el aprovechamiento de tres sustancias en particular, presentes en residuos agroindustriales: el quitosano, el alginato y la pectina. Mediante una búsqueda bibliográfica profunda se fundamentó la utilidad de estos polielectrolitos naturales en el tratamiento de efluentes coloreados, tanto como agentes coagulantes y floculantes, así como para el desarrollo de bioadsorbentes y sistemas adsorbentes compuestos. También se investigó sobre el uso de residuos agroindustriales como precursores económicos y renovables para la fabricación de carbón activado y se comparó este último con los sistemas adsorbentes a base de polielectrolitos naturales y sistemas compuestos.

Conocer, por un lado, las características físicas (estructura, distribución y tamaño de poros, área superficial, densidad, etc.) y químicas (grupos funcionales, pH_{ZPC} , etc.) del adsorbente y por otro, el comportamiento y propiedades fisicoquímicas de los colorantes es fundamental para predecir y entender la afinidad entre los mismos. Esto permite o ayuda en la decisión de la selección apropiada del adsorbente para un rendimiento óptimo en cada situación, así como también ayudaría a reducir el costo, el tiempo y la cantidad de adsorbente empleado. En la práctica esto se traduciría en conocer de antemano la composición del efluente, lo que lamentablemente no siempre es posible. Cuanto mejor se comprenda la interacción adsorbato-adsorbente más fácil será el desarrollo inteligente de nuevos adsorbentes específicos y eficientes en la remoción de colorantes.

La tecnología de adsorción actualmente sigue siendo un campo de investigación con mucho futuro, en el cual los biomateriales tienen un rol fundamental por ser biodegradables, amigables con el medio ambiente y representar un avance hacia una economía ecológica y más circular.

4.1 Trabajo futuro y desafíos

En concordancia con [Kadhom et al. \(2020\)](#) se listan algunos puntos prospectivos, en cuanto a la tecnología de adsorción y el aprovechamiento de subproductos agroindustriales:

- **Avance a gran escala:** los subproductos agroindustriales demostraron su utilidad para el desarrollo de sistemas adsorbentes capaces de remover colorantes en muchas investigaciones. Es necesario actualizar estos sistemas a plantas piloto como un paso de transición para estudiar los problemas operativos y técnicos a gran escala con el fin de encontrar formas de resolverlos. Después de descubrir los obstáculos y sus soluciones, será el momento de actualizar a plantas a gran escala, donde, por supuesto, se tendrán más desafíos que superar.
- **Investigar las condiciones de operación:** se sabe que cuando se pasa a gran escala, muchos factores, que en el laboratorio tienen un efecto insignificante, influirán en el proceso. Aquí, es necesario estudiar el impacto de la presión, temperatura, viscosidad, etc. en el flujo, salida, operación, etc.
- **Integración de plantas:** en muchos países, existen áreas industriales donde las fábricas multidisciplinarias están ubicadas en un solo lugar. En el caso de áreas de la industria alimentaria únicamente, los residuos pueden recogerse juntos si son del mismo tipo. Además, los residuos de diferentes tipos se pueden recolectar en la misma instalación de transporte, lo que puede reducir el costo total de recolección. En el caso de tener fábricas de alimentos (que producen los residuos biológicos) cerca de las fábricas que producen residuos de tintes, se podría establecer una unidad de tratamiento combinado de residuos para tratar los residuos de tintes por residuos de alimentos.
- **Tratamiento de residuos:** después de adsorber tintes sobre adsorbentes, los estudios demostraron que el reciclaje de los adsorbentes es razonable y aplicable. En este caso, el aumento del número de ciclos para los adsorbentes regenerados podría ser un tema de estudio, especialmente cuando se utilizan grandes cantidades. Además, después de desorber el tinte del adsorbente, se recomienda encontrar métodos para reciclar el tinte y reutilizarlo. En tercer lugar, es necesario tratar los adsorbentes finales agotados no regenerables de forma que no sean perjudiciales para el medio ambiente y encontrar soluciones para desecharlos.
- **Optimización de las condiciones de adsorción:** a medida que las condiciones óptimas del proceso de adsorción se acercan a las condiciones normales del agua contaminada, el proceso costará lo mínimo. Por ejemplo, si el adsorbente funciona mejor en el rango de pH normal (alrededor de 7) y temperatura ambiente, los gastos de adsorción se reducirán porque se usarán menos materiales y equipos para lograr la mayor eficiencia. Por lo tanto, se necesitan más investigaciones para diseñar, funcionalizar y preparar adsorbentes que funcionen en condiciones normales.
- **Utilización de sistemas en *batch*, semicontinuos y continuos:** la mayoría de los estudios utilizan el sistema en *batch* para los experimentos de adsorción. Se requiere el uso de otros tipos de sistemas, especialmente cuando el objetivo es ir a gran escala. Sin embargo, se parte del laboratorio para estudiar y comparar sistemas para conocer las condiciones óptimas de

funcionamiento para determinados casos. En consecuencia, los sistemas continuos a gran escala podrían ser el objetivo de muchas empresas para tratar sus residuos. Se recomiendan más estudios en este campo.

- **Modelado y software:** usar tecnología en la investigación es altamente recomendado para ahorrar tiempo y esfuerzo. Por lo tanto, conocer las propiedades de los subproductos biológicos podría ayudar a definir la información básica para que por software se diseñen modelos que puedan predecir los resultados. Aumentar la precisión del modelo podría ayudar a avanzar más rápido hacia la gran escala y encontrar los problemas antes de que ocurran.
- **Gestión de residuos:** gestionar la disposición final de residuos es el paso principal para mantener el uso de residuos agrícolas ecológico. Reciclar los materiales podría ser la mejor opción para recuperarlos y usarlos. Encontrar el método menos dañino para el vertido de residuos es una demanda para todos los investigadores y empresas comerciales ([Kadhom et al. 2020](#)).

5. Anexo I: Las causas del color

Existen diferentes causas por las que el color es producido y surgen de diversos mecanismos físicos y químicos. *Nassau* las ha llamado "las quince causas del color" y se pueden agrupar en cinco clases fundamentales (Christie, 2014; Bamfield, 2018).

- I. **Color procedente de vibraciones y excitaciones simples:** de excitación de gases (por ejemplo, lámparas de vapor, letreros de neón).
- II. **Color procedente de los efectos del campo de ligandos:** de compuestos de metales de transición y de impurezas de metales de transición; de electrones desapareados en iones de metales de transición y complejos.
- III. **Color procedente de transiciones entre orbitales moleculares:** de compuestos orgánicos y de transferencia de carga (como, por ejemplo, tintes y pigmentos absorbentes (tanto orgánicos como inorgánicos), fenómeno de fluorescencia y fosforescencia).
- IV. **Color procedente de la teoría de bandas** (transiciones entre bandas de energía): en metales, en semiconductores puros y dopados.
- V. **Color procedente de la óptica geométrica y física:** color procedente de la dispersión, *scattering*, interferencia y difracción.

La sección 1.6.2 se centra en la química del color para los tintes y pigmentos orgánicos de importancia industrial y, en cierta medida, en los pigmentos inorgánicos y, por lo tanto, pertenecería al color generado por los mecanismos descritos en el grupo III.

Para explicar el mecanismo del grupo III para tintes y pigmentos hay que explicar primero brevemente la interacción de la radiación con la materia.

5.1 Interacción de la radiación con la materia

Cuando una molécula se expone a la radiación electromagnética el campo eléctrico de la radiación ejerce una fuerza variable con el tiempo sobre las cargas eléctricas (electrones y núcleo) de la molécula. Para tratar la interacción entre la radiación y la materia se usa la mecánica cuántica, en particular la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (Levine, 2004).

La teoría cuántica fundamenta que los átomos, iones y moléculas tienen la capacidad de existir sólo en ciertos "**estados**" discretos caracterizados por cantidades definidas de energía. De esta forma el tratamiento mecano-cuántico muestra que una molécula en, lo que por ahora llamaremos estado estacionario "m" (luego se define más formalmente qué se entiende por estado estacionario), es expuesta a la radiación electromagnética puede **absorber** un fotón de frecuencia ν y originar una **transición** a un estado de energía superior "n" si la frecuencia de la radiación cumple con:

$$E_n - E_m = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad Ec.A1$$

donde E_n es la energía del estado más alto y E_m es la energía del estado más bajo. Los términos c y h son la velocidad de la luz y la constante de Planck, respectivamente (Levine, 2004).

Los diversos estados de energía se llaman **estados electrónicos**. Además de tener estados electrónicos, las moléculas también poseen **estados vibracionales** que están vinculados con la energía de las vibraciones interatómicas y los **estados rotacionales** cuantizados que surgen de la rotación de las moléculas alrededor de sus centros de masa (Skoog et al., 2008).

Se introduce entonces el concepto de **transición electrónica** como un fenómeno discreto por medio del cual un electrón "salta" de un estado de energía a otro absorbiendo o liberando una cantidad de energía *exactamente* igual a la diferencia de energía entre los estados. Las absorciones y liberaciones de energía se producen en forma de unidades discretas o cuantizadas llamadas **fonones** (de radiación electromagnética, incluyendo aquella que corresponde al espectro visible) y por esto las transiciones electrónicas son también llamadas "**saltos cuánticos**", ya que para que se produzca una transición electrónica se debe producir un cambio en alguno de los cuatro números cuánticos que definen a un electrón (Skoog et al., 2008).

Los estados electrónicos de una molécula están más espaciados que los estados vibracionales, los cuales a su vez están más espaciados que los rotacionales. Las transiciones entre estados electrónicos moleculares corresponden a la absorción en las regiones del UV y visible. Las transiciones vibracionales corresponden a la absorción en la región del infrarrojo y las rotacionales corresponden a la absorción en la región de microondas. Es decir, como una transición electrónica requiere más energía siempre involucra a las transiciones vibracionales y rotacionales (Levine, 2004; Skoog et al., 2008).

El estado de energía más bajo de un átomo o molécula es el **estado basal o fundamental**. Los estados energéticos superiores se llaman **estados excitados**.

Una molécula en el estado estacionario n en ausencia de radiación puede experimentar espontáneamente una transición a un estado estacionario inferior m , emitiendo un fotón cuya frecuencia cumple la Ec. A1. Esto es la **emisión espontánea** de radiación. Exponiendo una molécula en el estado n a radiación electromagnética cuya frecuencia cumpla Ec. A1, aumentará la probabilidad de que la molécula experimente una transición al estado inferior m , con emisión de un fotón de frecuencia ν . La emisión debida por la exposición electromagnética se llama **emisión estimulada**.

Estas tres posibilidades se esquematizan en la **Figura A1**.

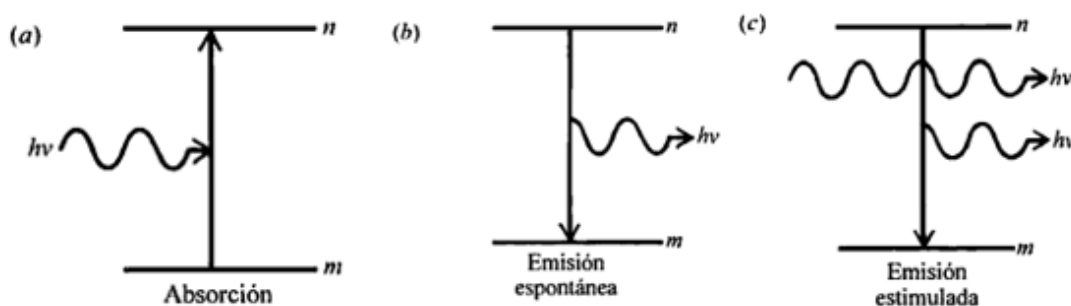


Figura A1: Absorción (a), emisión espontánea (b) y emisión estimulada (c) de radiación producida entre los estados m y n (Levine, 2004).

Como se dijo en la sección 1.6.2, las teorías modernas que tratan de explicar de manera plausible la relación entre el color y la estructura molecular (grupo III), tienen esta base teórica sobre el efecto de la luz en la molécula y nacieron a partir del avance en química teórica con el progreso de la **mecánica cuántica** a mediados de la década de 1920. Estas dos teorías modernas son: **la teoría del enlace de valencia (EV)** y **la teoría de orbitales moleculares (OM)**.

A pesar de su denominación tradicional, no pueden considerarse estrictamente como teorías científicas, sino que se ajustan mejor a la noción de modelo; en particular, son modelos que incorporan conceptos y leyes tanto del ámbito de la mecánica cuántica como del de la química estructural. Estas consideraciones nos permitirán argumentar que la química cuántica no posee un referente ontológico autónomo, sino que se trata de un ámbito científico cuya vigencia descansa sobre su éxito práctico en el cálculo y la predicción (Lombardi & Martínez González, 2012).

Para entender mejor el enfoque y las diferencias entre ambas teorías hay que tener claro el concepto de orbital y para ello resulta necesario recordar primero el concepto de función de onda.

5.2 La función de onda Ψ y el concepto de orbital

En mecánica cuántica, el estado de un sistema está definido por una función matemática Ψ (psi mayúscula) llamada **función de estado o la función de onda** dependiente del tiempo. En general, la función de estado es una función compleja; estos es $\Psi = f+ig$, donde f y g son funciones reales de las coordenadas y del tiempo e $i \equiv \sqrt{-1}$. La función de estado Ψ no puede concebirse como alguna especie de onda física, sino que Ψ es una entidad abstracta que da información sobre el estado del sistema y que se puede relacionar con cantidades medibles físicamente. El concepto de función de estado Ψ fue presentado por el físico austriaco **Erwin Schrödinger** en 1926 y la ecuación que describe cómo evoluciona la función de onda Ψ con el tiempo y con las coordenadas espaciales es la **ecuación de Schrödinger**. La ecuación de Schrödinger es un postulado fundamental de la mecánica cuántica y no se puede demostrar. La razón por la que se cree que es cierta es porque sus predicciones se correlacionan muy bien con los resultados experimentales (Levine, 2001, 2004).

Es importante aclarar que los términos “estado” y “nivel de energía” tienen un significado distinto en mecánica cuántica. Las soluciones a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un sistema tridimensional de n -partículas se denominan **estados estacionarios**. Un estado estacionario viene especificado dando la función de onda Ψ . Cada Ψ distinta es un estado distinto. En general, la mecánica cuántica suministra sólo probabilidades y no certidumbres para el resultado de una medida. Sin embargo, cuando un sistema se encuentra en un estado estacionario, una medida de su energía dará con certeza el valor particular de la energía que corresponde a la función de onda Ψ del sistema. Un nivel de energía viene especificado dando el valor de energía (E). Cada valor diferente de E es un nivel de energía diferente. Distintos estados de una partícula pueden corresponder a un mismo nivel de energía y un nivel de energía puede corresponder a más de un estado (se dice que es degenerado) (Levine, 2004).

La mecánica cuántica a diferencia de la física clásica no es una teoría determinista, y pierde sentido hablar de trayectorias y posiciones exactas de “partículas”. La mecánica cuántica tiene diferentes interpretaciones. Al principio, el mismo Schrödinger concebía la función Ψ como la amplitud de algún tipo de onda asociada al sistema, pero se vio que esta interpretación era incorrecta. La interpretación más común es la de **Copenhague**, en la cual la función de onda suministra información sobre las probabilidades de los resultados de las medidas experimentales del sistema. La función $|\Psi|^2$ da la densidad de probabilidad de encontrar a las partículas en un lugar dado del espacio. La interpretación de Copenhague incorpora el **principio de indeterminación de Heisenberg**. También formula que el observador por el propio hecho de medir o detectar altera al sistema en lo que se conoce como “**colapso de función de onda**”. Esto lleva a mencionar al famoso **experimento de la doble rendija** donde se demuestra que pareciera existir una aleatoriedad fundamental en la naturaleza a muy pequeñas escalas (como, por ejemplo, a escala atómica o subatómica) y que el sistema está “indefinido” hasta ser observado. ¿Por qué la función de onda y por tanto el átomo reaccionan así al medirlos? ¿Al influir en el mundo de las pequeñas escalas con un objeto de las grandes escalas se está “corrompiendo” algo? ¿O en realidad es algo más profundo? No hay respuesta científica a

ninguna de estas preguntas y para darle un sentido hay que aferrarse a una de las interpretaciones filosóficas de la mecánica cuántica (Levine, 2001, 2004; QuantumFracture, 2017).

Dicho esto, un **orbital se define** como una función de onda espacial de un electrón. Más exactamente un orbital es una función de onda monoeléctronica donde la palabra espacial significa que la función de onda depende de las tres coordenadas espaciales del electrón x , y , z o en coordenadas polares r , θ , Φ (la existencia del **espín** electrónico añade una cuarta coordenada a la función de onda monoeléctronica, dando lugar a lo que se denomina un espín-orbital) (Levine, 2001).

El espín es un momento angular intrínseco que poseen las partículas elementales y que existe además del momento angular orbital, debido al movimiento espacial de la partícula. Debido al nombre (del inglés *spin*), lo primero que uno puede llegar a imaginarse respecto al espín es el giro de la partícula alrededor de su propio eje, pero esta imagen es errónea y no representa la realidad ya que el espín es un efecto cuántico que no tiene una analogía con la física clásica (Levine, 2004).

La **forma de un orbital** se define como una superficie de densidad de probabilidad constante que encierra una gran parte de la probabilidad (digamos un 90%) de encontrar al electrón. Se entiende entonces al orbital como a la región del espacio generada por la función de onda donde hay probabilidad de encontrar a la partícula (Levine, 2004).

Luego, un orbital de un electrón en un átomo se denomina **orbital atómico** (más específicamente se denomina orbital atómico (OA) a la parte espacial monoeléctronica de un espín-orbital) (Levine, 2001).

Un orbital para una molécula es un **orbital molecular** (más específicamente se denomina orbital molecular (OM) a la parte espacial monoeléctronica de un espín-orbital molecular). Así como un orbital atómico, (ya sea hibridado o sin hibridar), describe una región en el espacio que rodea un átomo donde es probable que se encuentre un electrón, un orbital molecular describe una región del espacio en una molécula donde es más factible que se encuentren los electrones (McMurray, 2008).

Los orbitales moleculares se construyen habitualmente por combinación lineal de orbitales atómicos centrados en cada átomo de la molécula. Del mismo modo que la función de onda para un átomo con muchos electrones se puede aproximar usando los orbitales atómicos, la función de onda para una molécula con muchos electrones se puede aproximar usando los orbitales moleculares. Según el principio de Pauli cada orbital molecular puede contener solo dos electrones con espín opuesto, lo mismo que para los orbitales atómicos (Levine, 2001, 2004).

5.3 La teoría del enlace de valencia (EV)

La base de la teoría del enlace valencia es el concepto de Lewis de que un enlace es resultado del apareamiento de electrones entre átomos vecinos. Se puso el enfoque de Lewis en un contexto mecánico-cuántico y después Linus Pauling afinó los resultados. Hoy día esta teoría se utiliza mucho menos que en el pasado, pero algunos químicos todavía utilizan sus conceptos, en particular los que se dedican a la química orgánica. Además, la teoría del enlace valencia también se puede aplicar a la formación de enlaces en los compuestos de metales de transición (Rayner-Canham, 2000).

Los principios de la teoría del enlace valencia se resumen en una serie de enunciados:

- El resultado del apareamiento de electrones no apareados de átomos vecinos es un enlace covalente. Es decir, de acuerdo con la teoría de enlace-valencia, se forma un enlace covalente cuando dos átomos se aproximan mucho entre sí y un orbital ocupado por un electrón en un átomo se *traslapa* con un orbital ocupado por un electrón en el otro átomo. Los electrones quedan apareados en los orbitales atómicos que se traslapan y son atraídos por

los núcleos de ambos átomos, de tal manera que estos átomos quedan unidos; por ejemplo, en la molécula de H_2 , el enlace H-H resulta a partir del traslape de los dos orbitales atómicos 1s de los hidrógenos ocupados cada uno por un electrón. La **Figura A2** ejemplifica esto para la molécula de hidrógeno (McMurray, 2008).

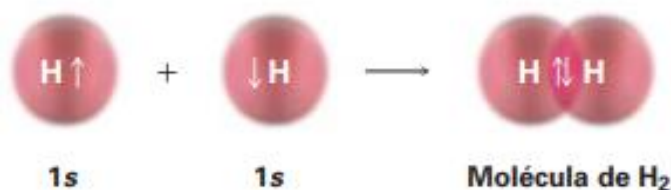


Figura A2: Traslape de los orbitales atómicos 1s del H_2 para dar lugar al enlace covalente.

- Los espines de los electrones apareados deben ser antiparalelos (uno hacia arriba y otro hacia abajo).
- A fin de proporcionar suficientes electrones no apareados en cada átomo para la máxima formación de enlaces, se considera que los electrones se pueden excitar para llenar orbitales vacíos antes de la formación del enlace.
- La forma de la molécula está determinada por la dirección en la que apuntan los orbitales del átomo central.

El enfoque implica postular una serie de estructuras orgánicas que representan un compuesto particular en cada uno de los cuales los electrones están localizados en enlaces entre átomos. Estas estructuras se conocen como formas canónicas o de resonancia. Las estructuras individuales no tienen una existencia separada, sino que cada una hace una contribución a la estructura general de la molécula, que se considera un híbrido de resonancia de las formas contribuyentes (Christie, 2014).

La idea de hibridación de orbitales atómicos surgió para explicar la importante diferencia entre los ángulos de enlace teóricos y los reales en compuestos covalentes (Rayner-Canham, 2000), por lo tanto, resolver la ecuación de Schrödinger utilizando el método de enlace de valencia requiere que los orbitales atómicos originales se combinen en orbitales "híbridos" que se ajusten mejor a las geometrías conocidas (Rayner-Canham, 2014).

El concepto de hibridación de orbitales afirma que las funciones de onda de los electrones en los orbitales atómicos de un átomo (generalmente el átomo central de una molécula) pueden mezclarse durante la formación de enlaces para ocupar orbitales atómicos híbridos. Según este enfoque, los electrones en estos orbitales híbridos siguen siendo propiedad del átomo donador. Dichos orbitales híbridos reciben los símbolos sp , sp^2 y sp^3 dependiendo de si las funciones de onda de uno, dos o tres orbitales p están "mezcladas" con la función de onda del orbital s . Estos orbitales híbridos están orientados en una dirección particular y deberían superponerse más con los orbitales de otro átomo que con los de un orbital esférico s o de un orbital p de dos lóbulos. Una mayor superposición significa que las funciones de onda de los dos átomos se mezclarán mejor y formarán un enlace covalente más fuerte (Rayner-Canham, 2014).

El número de orbitales híbridos que se forman es igual a la suma del número de orbitales atómicos que participan en la mezcla de funciones de onda. Al igual que los orbitales s y p , los orbitales d también se pueden mezclar, aunque algunos químicos teóricos arguyen que los orbitales d juegan un papel mínimo en un enlace covalente. En la **Tabla A1** se indica el número de orbitales atómicos

utilizados, el símbolo del orbital híbrido y la geometría de la molécula resultante (Rayner-Canham, 2000).

Tabla A1: Número de orbitales híbridos y tipo de hibridación para diversas geometrías moleculares.

Orbitales			Tipo de hibridación	Número de orbitales híbridos	Geometría molecular resultante
s	p	d			
1	1	0	sp	2	Lineal
1	2	0	sp ²	3	Plana trigonal
1	3	0	sp ³	4	Tetraédrica
1	3	1	sp ³ d	5	Bipiramidal trigonal
1	3	2	sp ³ d ²	6	Octaédrica

Si bien la formación de orbitales híbridos permite explicar satisfactoriamente una forma molecular específica, el concepto de hibridación es tan sólo una manipulación matemática de las funciones de onda, y no se tiene prueba alguna de que ocurra en la realidad. Asimismo, el concepto de hibridación no es una herramienta de predicción; sólo podemos usarla una vez que se ha establecido en efecto la estructura molecular. En este sentido la teoría del orbital molecular ofrece una representación mejor (Rayner-Canham, 2000).

5.3.1 Enfoque de enlace de valencia para las relaciones color/estructura

Fue *Bury* quien, en 1935, destacó por primera vez la relación entre la resonancia y el color de un tinte, señalando que cuantas más estructuras de resonancia de energía comparable se pudieran dibujar para un tinte en particular, más batocrómicos eran los tintes.

El enfoque de enlace de valencia para las relaciones color/estructura requiere que se hagan ciertas suposiciones sobre las estructuras del estado fundamental electrónico y del primer estado excitado electrónico de las moléculas de tinte. Invariablemente, una molécula de tinte puede representarse como un híbrido de resonancia de un gran número de formas de resonancia, algunas de las cuales son estructuras 'neutrales' o estructuras de enlace-línea normales de *Kekulé*, y algunas de las cuales implican separación de carga, en particular la liberación de electrones desde el donador a través de los grupos aceptores. Con el fin de explicar el color de los tintes, se hace una primera suposición de que el estado electrónico fundamental del tinte se parece más a las formas de resonancia más estables, las estructuras normales de tipo *Kekulé*. Una segunda suposición es que el primer estado excitado del tinte se parece más a las formas de carga separada menos estables. Como consecuencia de la relación de Planck ($\Delta E = hc/\lambda$), la longitud de onda a la que absorbe el tinte aumenta (un desplazamiento batocrómico) a medida que disminuye la diferencia de energía entre el estado fundamental y el primer estado excitado. El método de enlace de valencia explica estas diferencias de energía en su interpretación de las relaciones color/estructura en las moléculas de colorante. Los factores estructurales, tanto electrónicos como estéricos, que estabilizan o desestabilizan el primer estado excitado en relación con el estado fundamental, se analizan para proporcionar una **explicación cualitativa del color**. Las suposiciones que hace el enfoque sobre las estructuras del estado fundamental y los primeros estados excitados son claramente aproximaciones y no pueden justificarse rigurosamente.

En resumen, el método del enlace de valencia se puede utilizar para proporcionar una descripción cualitativa de los valores de $\lambda_{\text{máx}}$ de una amplia variedad de colorantes azoicos y, por tanto, de los colores, de muchos colorantes, en particular los del tipo cromógeno donador-aceptor. También puede

extenderse con éxito a una gama de cromógenos de tipo donante-aceptor como tintes carbonilo, nitro y metino. Sin embargo, el enfoque tiene deficiencias ya que hay varios ejemplos de predicciones erróneas. Por ejemplo, el orden de batocromicidades de los o-, m- y p-aminoazobencenos se predice erróneamente. En segundo lugar, el enfoque no se puede utilizar fácilmente para explicar, ni siquiera cualitativamente, la intensidad del color al abordar las tendencias en los coeficientes de extinción molar. Finalmente, y posiblemente lo más importante, el método no se puede utilizar cuantitativamente en la actualidad. En bibliografía citada: [Christie \(2014\)](#) (capítulo 2) se describen ejemplos particulares.

El tratamiento cuantitativo de las propiedades de absorción de luz de los tintes, sin embargo, ha sido posible gracias a los avances en los métodos orbitales moleculares, como se discute a continuación ([Christie, 2014](#)).

5.4 La teoría de orbitales moleculares (OM)

En la teoría de orbitales moleculares, se considera que los electrones, en lugar de ser tratados como localizados en enlaces individuales entre átomos, se mueven bajo la influencia de todos los núcleos de la molécula ([Christie, 2014](#)). Sitúa a los electrones de una molécula en orbitales moleculares, que se extienden sobre la molécula entera.

En la teoría de OM los orbitales moleculares se forman por superposición o combinación de los orbitales atómicos, es decir, cuando dos átomos se aproximan uno al otro, sus orbitales atómicos se mezclan. Los electrones ya no pertenecen a un átomo, sino a la molécula en conjunto. Para representar este proceso se pueden combinar las dos funciones de onda de los átomos a fin de obtener dos orbitales moleculares ([Rayner-Canham, 2000](#)).

Existen dos maneras de que ocurra una combinación de orbitales: la manera aditiva y la manera sustractiva. La combinación aditiva lleva a la formación de un orbital molecular que es menor en energía y que se llama **OM de enlace o enlazante**, mientras que la combinación sustractiva lleva a la formación de un orbital molecular llamado **OM de antienlace o antienlazante** (en la notación se distingue con un asterisco) que es mayor en energía y tiene un nodo entre los núcleos ([McMurray, 2008](#)).

La combinación o superposición de orbitales atómicos puede tener además dos orientaciones. Una es la **superposición directa o 'de extremo a extremo'** y da lugar a los llamados **orbitales σ** (sigma) y la otra es la **superposición lateral o 'lado con lado'** que da lugar a los llamados **orbitales π** (pi) ([Christie, 2014](#)).

En el caso del orbital σ (enlazante), la densidad electrónica entre los dos núcleos aumenta respecto a la que existe entre dos átomos independientes. Hay atracción electrostática entre los núcleos positivos y esta área de mayor densidad electrónica. A la inversa, en el caso del orbital σ^* (antienlazante), la densidad electrónica entre los núcleos disminuye, y los núcleos parcialmente expuestos causan una repulsión electrostática entre los dos átomos.

En el caso de los orbitales π , la mayor densidad electrónica del orbital enlazante no está entre los dos núcleos, sino encima y debajo de un plano que los contiene ([Rayner-Canham, 2000](#)).

Si los orbitales atómicos que se mezclan son s, entonces la superposición solo puede ser directa y los orbitales moleculares que se forman se representan como σ_{1s} y σ^*_{1s} .

En la **Figura A3** se muestra la formación de OM σ y σ^* por superposición directa de dos orbitales atómicos $1s$ para la molécula más sencilla: H_2 .

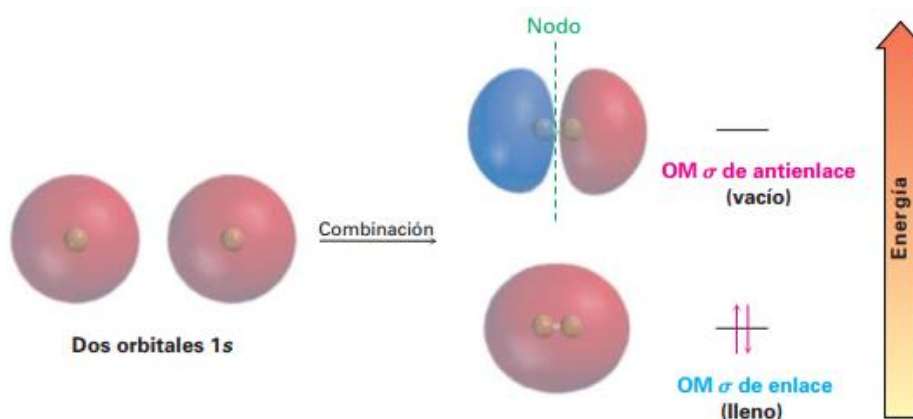


Figura A3: Combinación aditiva y sustractiva de los orbitales atómicos 1s del H₂ para dar lugar al OM σ y σ^* (McMurray, 2008).

La forma resultante de la combinación aditiva para dar un orbital molecular *sencillo* (en forma de huevo); no es la misma que la de dos orbitales atómicos 1s traslapados de la descripción de la teoría de enlace-valencia (McMurray, 2008).

Si los orbitales atómicos que se mezclan son *p*, entonces la superposición puede ser tanto directa como lateral. Cuando se tiene la orientación directa, se forma un par de orbitales enlazante y antienlazante, similar a los orbitales σ_{1s} . Si suponemos que el enlace se forma a lo largo del eje z, los orbitales que se formen en esa dirección serán σ_{2pz} y σ^*_{2pz} . Cuando se mezclan por superposición lateral los otros dos orbitales atómicos *2p* forman orbitales moleculares π_{2px} π^*_{2px} π_{2py} π^*_{2py} (Rayner-Canham, 2000).

La **Figura A4** muestra la formación de orbitales π y π^* por superposición lateral tomando como ejemplo el enlace π del etileno.

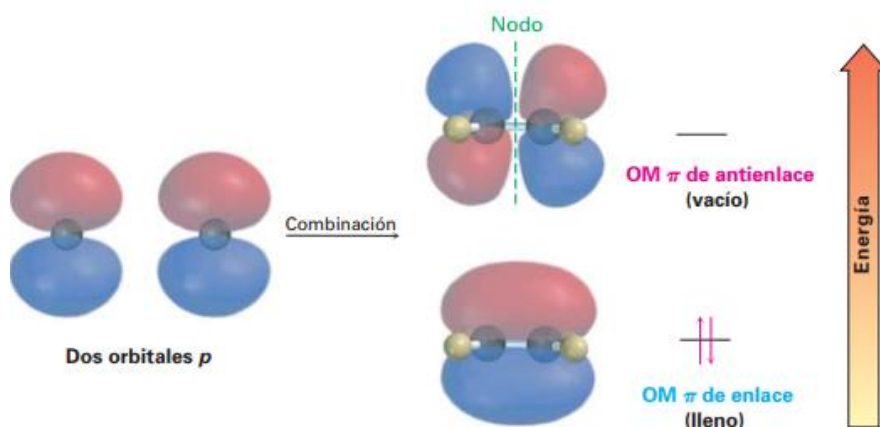


Figura A4: Combinación lateral aditiva y sustractiva de los orbitales atómicos p para dar lugar al OM π y π^* (McMurray, 2008).

También hay orbitales moleculares cuyas energías son intermedias entre las de los orbitales atómicos que contribuyen a su formación. Estos orbitales, se definen como **no enlazantes "n"**, esto es, no contribuyen significativamente al enlazamiento. Todas las moléculas con átomos con pares

electrónicos libres ubican estos electrones, llamados electrones “n”, en estos orbitales moleculares no enlazantes (ya que son electrones que no participan en ningún enlace) (Rayner-Canham, 2000)

Prácticamente siempre, se da el que un enlace simple entre dos átomos corresponde a un orbital molecular σ . La mayoría de las veces, un enlace doble entre dos átomos está compuesto de un orbital molecular σ y un orbital molecular π , y para el caso de enlace triple está compuesto por un orbital σ y dos orbitales π (Levine, 2004).

Resumiendo, un enlace covalente se forma cuando los átomos comparten un par de electrones; de acuerdo con la teoría de enlace-valencia, la compartición de electrones sucede por el traslape de dos orbitales atómicos. Según la teoría del orbital molecular (OM), los enlaces son resultado de la combinación matemática de orbitales atómicos para obtener orbitales moleculares, los cuales pertenecen a toda la molécula. A los enlaces que tienen una sección transversal circular y están formados por una interacción directa o frontal se les denominan enlaces sigma (σ) y es importante aclarar que en la teoría EV estos se forman ya sea por solapamiento de orbitales atómicos s “puros” (s-s) o por orbitales híbridos (sp-sp; sp²-sp²; sp³-sp³). En cambio, a los enlaces formados por interacción lateral de orbitales p únicamente “puros” se les llaman enlaces pi (π) (McMurray, 2008).

5.4.1 Enfoque de orbitales moleculares para las relaciones color/estructura

Los tintes son invariablemente moléculas orgánicas con conjugación extendida que contienen un marco de enlaces σ y un sistema π asociado. La transición electrónica de menor energía ocurre cuando un electrón es promovido desde el orbital molecular π ocupado de energía más alta (**HOMO** por sus siglas en inglés *Highest Occupied Molecular Orbital*) al orbital molecular π^* desocupado de energía más baja (**LUMO** por sus siglas en inglés *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Son estas transiciones π - π^* (en lugar de σ - σ^* , que son de mucha mayor energía) las que dan lugar a la absorción de la mayoría de los tintes y pigmentos orgánicos en las regiones UV y visible del espectro (Christie, 2014).

La **Figura A5** muestra las posibles transiciones electrónicas entre los orbitales moleculares nombrados ordenados por energía.

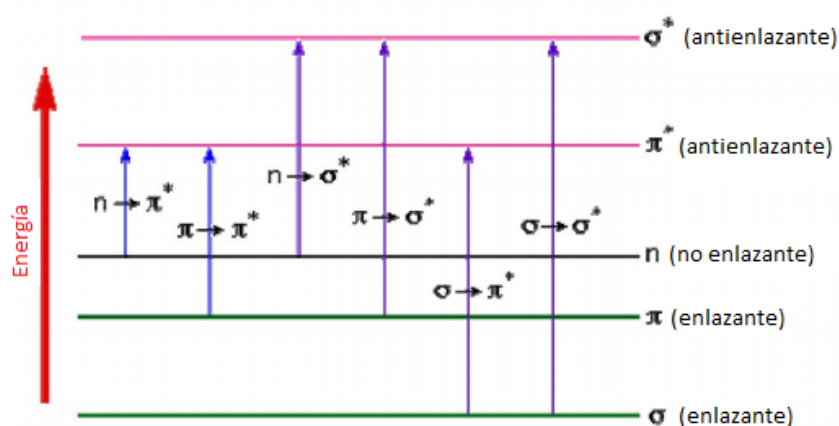


Figura A5: Posibles transiciones electrónicas entre orbitales moleculares, la longitud de la flecha representa la energía asociada a la transición (adaptado del material didáctico de la [Cátedra Experimentos Cuánticos, 2015](#))

Es decir, en otras palabras, dentro de las distintas transiciones posibles, las $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ (es decir, electrones n y π al estado excitado π^*) son las responsables que el compuesto se vea coloreado

porque la energía requerida para estos procesos lleva las bandas de absorción hacia dentro de la región ultravioleta-visible (200 a 700 nm). Ambas transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ requieren la presencia de un grupo funcional no saturado que aporte los orbitales π . Las moléculas que contienen dichos grupos funcionales y son capaces de absorber la radiación UV-visible son los ya mencionados cromóforos (Skoog et al., 2008).

La intensidad del color de un tinte depende de la probabilidad de la transición electrónica. Un ejemplo familiar de este principio lo proporcionan los colores debidos a los iones de metales de transición en solución, que normalmente son débiles porque las transiciones d-d involucradas están "prohibidas", es decir, de baja probabilidad. Por el contrario, las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ debidas a colorantes orgánicos, que implican una transferencia de carga considerable en los cromógenos donores/aceptores, son muy probables y, por tanto, dan lugar a colores mucho más intensos (Christie, 2014).

Es importante aclarar que la teoría de OM se torna muy compleja cuando se aplica a moléculas que contienen más de dos átomos (Rayner-Canham, 2000). La complejidad de las matemáticas significa que, la ecuación no tiene resolución exacta para sistemas moleculares como de moléculas orgánicas coloreadas. Sin embargo, se han ideado numerosos enfoques de la mecánica cuántica utilizando varias aproximaciones para proporcionar soluciones aproximadas útiles. Esta aplicación de métodos cuantitativos de orbitales moleculares aproximados ha contribuido enormemente al desarrollo de la química del color, proporcionando una comprensión teórica más rigurosa de las propiedades de absorción de luz de los colorantes en relación con su estructura molecular y permitiendo el cálculo de muchas de las propiedades físicas de los colorantes, incluyendo propiedades del color, a partir del conocimiento de su estructura química, con la ayuda de una computadora (Christie, 2014).

Si bien la mayor parte de las investigaciones publicadas sobre la aplicación de métodos orbitales moleculares a los tintes se centra en su aplicación al cálculo de los valores $\lambda_{\text{máx}}$, la capacidad de predecir la "fuerza tintórea" (asociado a la intensidad del color) de un tinte es posiblemente de mayor valor práctico, ya que está directamente relacionada con la viabilidad económica del tinte. Si, por ejemplo, un nuevo tinte tiene el doble de intensidad de color que un tinte existente, entonces solo se necesita usar la mitad de la cantidad de ese tinte para obtener el mismo color dado (Christie, 2014).

Los distintos métodos o modelos de orbitales moleculares (HMO, PPP-MO y TD-DFT) y sus predicciones en el color de tintes y propiedades relacionadas se describen brevemente en la bibliografía citada: Christie (2014) (capítulo 2).

5.5 Comparación entre teoría EV y OM

La química cuántica desarrolló dos métodos de búsqueda de las "funciones de onda de prueba" para sistemas moleculares, conocidos como teoría del enlace de valencia (EV) y teoría del orbital molecular (OM). Cada uno de estos métodos contiene un algoritmo particular para generar funciones de onda, y la justificación para elegir ese algoritmo descansa en supuestos conceptuales y cualitativos acerca de la forma que debería tener la función de onda molecular. Para EV, las moléculas están compuestas por sus átomos constituyentes, en los cuales los electrones tienen una ubicación localizada, es decir, se encuentran asociados a un núcleo particular. De este modo, las funciones de onda deberán reflejar esta característica a través de una combinación lineal de funciones de onda atómicas correspondientes a los átomos dentro de la molécula. Por su parte, OM concibe el sistema molecular como una nueva entidad en la cual los átomos constituyentes ya no pueden ser identificados y, por lo tanto, los electrones ya no pueden ser ubicados en torno a un único núcleo. En otras palabras, los electrones se encuentran deslocalizados en la molécula completa, de manera que las funciones de onda que describen el sistema incluyen componentes que asocian los mismos electrones con más de un núcleo (Lombardi & Martínez González, 2012).

En otras palabras, la teoría del enlace de valencia (EV) se aproxima más a la idea que tienen los químicos de moléculas constituidas por átomos que se mantiene unidos por enlaces localizados. El método del enlace de valencia considera las moléculas como compuestas por “cores” atómicos (núcleos más electrones de capas internas) y electrones de valencia enlazantes. La teoría de orbitales moleculares por otro lado, sitúa a los electrones de una molécula en orbitales moleculares, que se extienden sobre la molécula entera. Como aproximación a los orbitales moleculares se emplea usualmente combinaciones lineales de orbitales atómicos. El método EV sitúa a los electrones de una molécula en orbitales atómicos, y construye la función de onda molecular permitiendo el “intercambio” de los pares de electrones de valencia entre los orbitales atómicos de los átomos enlazados. Ambas teorías tienen sus limitaciones, pero se complementan existiendo situaciones en las cuales la predicción es más fiable por el método EV que con OM y viceversa (Levine, 2001).

La teoría OM trata a la molécula de un modo análogo a como se tratan los átomos individuales: mientras que en EV los electrones ocupan orbitales atómicos, en OM los electrones ocupan orbitales moleculares. Mientras que en EV los *orbitales atómicos* se combinan a través del producto de las funciones de onda que los representan, en OM son los *orbitales moleculares* los que se combinan a través del producto de las funciones de onda que los representan. Por lo tanto, no se trata de teorías que brindan un mismo estado cuántico molecular pero expresado en distintas bases, sino efectivamente de diferentes modos de concebir la molécula, modos que dan lugar a diferentes estados desde un punto de vista cuántico. Esto explica que, en muchos casos, ambas teorías brinden diferentes resultados, como los que se refieren al carácter paramagnético del oxígeno, correctamente explicado por OM pero no por EV, según la cual el oxígeno sería diamagnético (Lombardi & Martínez González, 2012).

En definitiva, el enfoque OM presenta una descripción de un sistema molecular completamente diferente a la que ofrece EV. Para OM *las moléculas no están compuestas por átomos; las moléculas, en tanto moléculas, son un todo*. Esta nueva entidad, en la cual los electrones no están localizados en orbitales atómicos sino en orbitales moleculares deslocalizados alrededor de la molécula entera, está asociada a una función de onda en la cual no se identifican componentes atómicos (Lombardi & Martínez González, 2012).

Sin duda, EV y OM no se encuentran a la misma “distancia” de la mecánica cuántica y de la química estructural. Si bien incorporando la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, EV es un modelo más cercano a la manera estructural de pensar los problemas químicos, puesto que retiene la idea de una molécula compuesta de átomos, idea que se pierde en OM. Por su parte, OM se aproxima más al tratamiento que brinda la mecánica cuántica de los sistemas compuestos, donde la identidad de los componentes se desvanece al entrar en interacción; no obstante, ello no implica que se trate de un modelo estrictamente mecánico-cuántico porque, el supuesto de núcleo fijo que incorpora es incompatible con uno de los principios básicos de la teoría.

En definitiva, tanto EV como OM son modelos que “flotan” entre la química estructural y la mecánica cuántica, sin referir estrictamente al dominio de ninguna de ambas teorías. Es cierto que tanto EV como OM utilizan los términos ‘átomo’, ‘núcleo’ y ‘electrón’, pero precisamente estos términos tienen un significado diferente en cada una de las dos teorías: en química estructural son objetos individuales y, en consecuencia, distinguibles y con ubicación espacio-temporal definida; por el contrario, la mecánica-cuántica parece poner en crisis la propia categoría ontológica de objeto individual con sus connotaciones clásicas (Lombardi & Martínez González, 2012).

6. Anexo II: Métodos de medición del color

Introducción

La palabra "**Colorimetría**" significa el conjunto de métodos para medir y evaluar el color de los objetos. La "**medida del color**" implica la asignación de números que representen atributos del fenómeno psicológico de lo que llamamos color (Echávarri Granado, 2020). El color no es solamente un fenómeno psíquico o psicológico, sino es el resultado de la evaluación de la energía radiante (una magnitud física) en términos de una correlación visual (psicológica) y está basada en las propiedades del ojo humano (fisiológicas) (Mathias-Rettig & Ah-Hen, 2014). Generalmente la medida del color no intenta describir directamente percepciones de color, en vez de ello, la medida del color intenta relacionar el fenómeno psicológico (la percepción del color) con el fenómeno físico (flujo luminoso, longitud de onda, etc.) que provoca la percepción. La medida del color consiste en el proceso para determinar qué condiciones físicas dan lugar a una condición psicológica (perceptiva) determinada, es decir, es un fenómeno psicofísico (Echávarri Granado, 2020).

6.1 Método 2120B: Método de comparación visual (Colorimetría visual)

Principio

El color se determina mediante la comparación visual de la muestra con concentraciones conocidas de soluciones coloreadas. La comparación también se puede hacer con discos de color de vidrio especiales y debidamente calibrados. El método de platino-cobalto es el método estándar, siendo la unidad de color la unidad Hazen o TCU (Baird & Bridgewater, 2017).

Fundamento

La colorimetría visual consiste en el empleo del sentido de la vista para comparar intensidades de color de distintas soluciones de una sustancia coloreada, y así finalmente poder estimar la concentración de esa sustancia en una determinada muestra (Curso QAI, 2020)

Las técnicas experimentales se basan en comparar dos soluciones de una misma sustancia coloreada: una muestra desconocida (x), cuya concentración se desea estimar, y una solución referencia o patrón (p), de concentración conocida. La intensidad de color va a depender tanto del espesor de la capa absorbente (camino óptico, b) como de la concentración C de la sustancia coloreada (**Figura A6**).

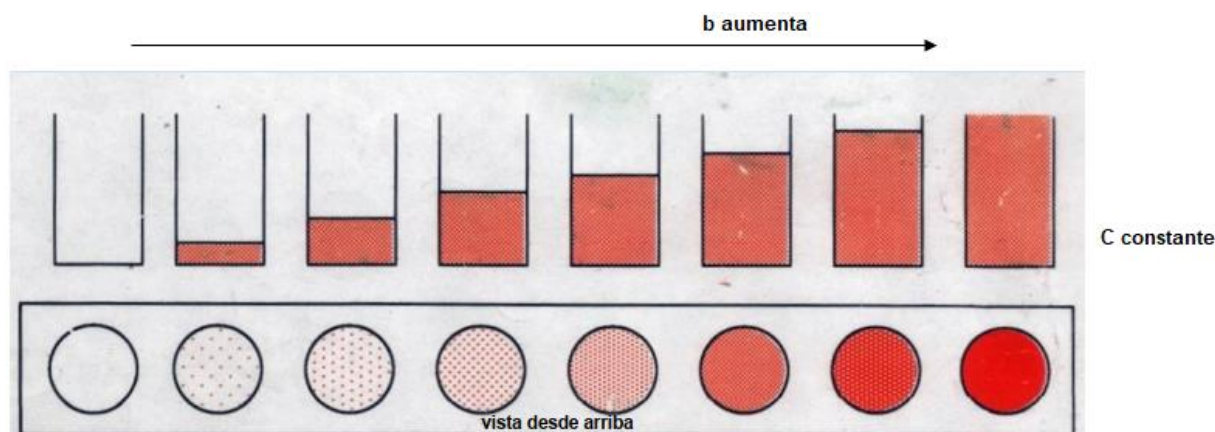


Figura A6: Ilustración de la variación en la intensidad de color de una sustancia coloreada de igual concentración por aumento del camino óptico (Curso QAI, 2020).

Si ambas soluciones son iluminadas con la misma intensidad incidente y las condiciones son tales que sus intensidades de color también son iguales, se cumple que el producto del camino óptico b por la concentración C es el mismo en ambas soluciones (**Ec. A2**: ecuación fundamental de la colorimetría visual):

$$b_x * C_x = b_p * C_p \quad \text{Ec. A2}$$

Existen distintos métodos de la colorimetría visual:

- Método de titulación.
- Método de dilución.
- Método de la serie patrón.
- Método de comparación de profundidades.

El método 2120B es un método de serie patrón y como tal utiliza Tubos de Nessler. Los tubos de Nessler (**Figura A7**) son tubos cilíndricos de vidrio que poseen las siguientes características:

- Base plana, para evitar reflexiones.
- Diámetro uniforme.
- Volumen calibrado (aforados). En general, son de 50 o 100 ml.
- Con tapa.
- Se pueden observar en sentido vertical (desde arriba) u horizontal (de costado). En los métodos de titulación y dilución el volumen varía, por lo que deben observarse de costado, mientras que en el de la serie patrón el volumen es el mismo en todos los tubos y conviene observarlos desde arriba, ya que así el camino óptico b es más largo.



Figura A7: Tubos de Nessler de diferente volumen.

Como los tubos tienen el mismo diámetro y longitud, en estos tres métodos el camino óptico b no varía. Por lo tanto, en tubos donde se observe igual intensidad, se tendrá la misma concentración:

$$b_x = b_p \rightarrow C_x = C_p$$

El observador promedio puede percibir una diferencia de intensidades del color de un 6% entre dos soluciones coloreadas que observa simultáneamente. El error en la determinación de concentración es de $\pm 1,3\%$, pero como se deben considerar otros factores, en realidad es de 3-5% en la práctica ([Curso QAI, 2020](#)).

Aplicación

Este método es aplicable a aguas naturales, potables y residuales, tanto domésticas como industriales.

El método fue desarrollado para el análisis de color en aguas naturales con apariencia amarillo-marrón. Las aguas de color muy inusual, como las que pueden producirse por mezcla con ciertos

desechos industriales, pueden tener tonos tan alejados de los de los patrones de platino-cobalto que la comparación con el método estándar es difícil o imposible. Para tales aguas, se usan los métodos 2120C-F (Baird & Bridgewater, 2017). Con el método espectrofotométrico 2120C, por ejemplo, se arma una curva de calibración con los estándares platino-cobalto pero como la medida espectrofotométrica se asocia a una intensidad de color, en principio no importa el tono del color de la muestra.

Interferencias

Incluso una ligera turbidez hace que el color aparente sea notablemente más alto que el color verdadero; por lo tanto, hay que eliminar la turbidez mediante el procedimiento de filtración descrito en 2120C.

El valor del color del agua depende en gran medida del pH e invariablemente aumenta a medida que aumenta el pH del agua. Al informar un valor de intensidad de color, hay que especificar el pH al que se determina el color. Para fines de investigación, o cuando se comparen los valores entre laboratorios, hay que determinar la respuesta en un amplio rango de valores de pH (Baird & Bridgewater, 2017).

Procedimiento

Se prepara una solución patrón madre de 500 TCU disolviendo 1246mg de K_2PtCl_6 y 1000mg de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ en agua destilada con 100ml de HCl y se lleva a 1000ml con agua destilada. Luego se prepara la serie patrón de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 y 100 TCU, mediante diluciones adecuadas a partir de la solución madre, en matraces de 100,00 mL. Luego se trasvasan a los tubos de Nessler para usar como patrones de comparación. Cuando no están en uso se protegen contra la evaporación y posible contaminación. En caso de conservarlos, deben guardarse en un lugar oscuro y como máximo durante 1 mes.

Las muestras se recolectan en botellas de vidrio ámbar lavadas con ácido o botellas de plástico cubiertas para que no entre la luz. La muestra se analiza dentro de las 24h posteriores a la recolección, se mantiene fría hasta el análisis y se deja aclimatar a temperatura ambiente antes de la medición.

Antes de la comparación se verifica el pH de la muestra. Si está fuera del rango de 4 a 10, preferiblemente se ajuste a pH 7 y se anota. **Si la muestra no se filtra se debe reportar la unidad de color como CU aparente. Para la medida en TCU se debe filtrar.** Se utiliza un filtro de membrana de celulosa de 0,45 m de diámetro de poro de 22 o 47 mm de diámetro.

Pueden ser necesarios filtros de poros más pequeños de 0,2 o 0,22 μm o incluso de ultrafiltración para eliminar las partículas coloidales de determinadas muestras, como los óxidos de Mn o Fe u otros coloides. Los filtros se lavan primero con 50 mL de agua, luego se filtran 25 mL de muestra, se desecha el filtrado y se vuelven a filtrar 50 mL a través del mismo filtro. Este último filtrado de muestra se trasvasa a un tubo de Nessler (de 50 mL).

Para la comparación, como ya se dijo, se observan los tubos desde arriba con una superficie blanca de fondo o especular, colocada en un ángulo tal que la luz se refleje hacia arriba a través de las columnas de líquido. Se compara contra uno o dos patrones a la vez. El patrón cuya intensidad de color coincida con la muestra tendrá la misma concentración y por lo tanto las mismas unidades de color. Si el color excede las 100 unidades, se diluye la muestra en proporciones conocidas hasta que el color esté dentro del rango de los estándares.

Debido a que el método establece usar tubos de Nessler de 50 mL, las unidades de color de la muestra se calculan siguiendo la siguiente fórmula:

$$Color = \frac{A \cdot 50}{B} \quad Ec. A3$$

Donde A son las unidades de color estimadas de la muestra por la comparación con el patrón más parecido, B son los mL de muestra tomados y 50 es el factor que tiene en cuenta la dilución. Es decir, si se tomaron 50 mL de muestra sin diluir las unidades corresponden directamente con los del patrón. El resultado de las unidades de color debe expresarse como número entero (Baird & Bridgewater, 2017).

6.2 Método 2120C: Método espectrofotométrico de longitud de onda simple

Principio

El color se determina espectrofotométricamente a una longitud de onda (λ) entre 450 y 465 nm, con soluciones de platino-cobalto como patrones. El color verdadero de las muestras reales y los estándares de platino-cobalto siguen la ley de Lambert-Beer (Baird & Bridgewater, 2017).

Fundamento

La ley de Lambert-Beer se basa en cuatro postulados fundamentales (Curso QAI, 2017):

1. Suponer que el único mecanismo de interacción entre la radiación y la materia es la absorción.
2. La radiación utilizada es monocromática: un haz de luz de una única longitud de onda.
3. Los centros absorbentes son independientes: al trabajar con soluciones diluidas las moléculas absorbentes prácticamente no interaccionan entre ellas y no se produce una perturbación de los niveles de energía.
4. La sección transversal es uniforme: el espesor del recipiente en el que está colocada la solución es el mismo en todo el recipiente.

Deducción de la ley de Lambert-Beer

Se toma un prisma de espesor b y se le incide un haz de luz de potencia P_0 (Figura A8). La potencia es una forma de medir la intensidad de la radiación incidente, es la intensidad de la luz incidente medida por unidad de área y por unidad de tiempo. Como en la solución las moléculas absorbentes absorbieron parte de la radiación de P_0 emerge $P < P_0$.

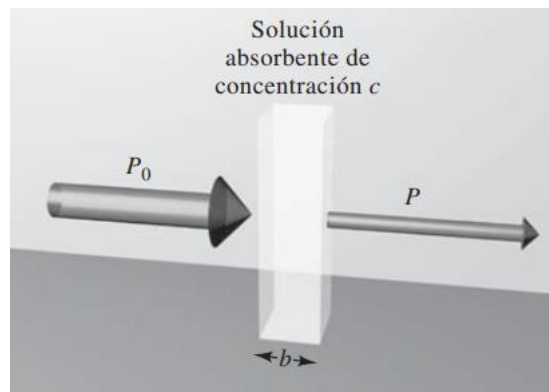


Figura A8: Atenuación de un haz de radiación mediante una solución absorbente. El largo de la trayectoria de la solución es b (camino óptico), y la concentración es c (Skoog et al., 2008).

Para analizar la fracción de potencia del haz de luz absorbida se considera una sección transversal del prisma de espesor infinitesimal dx y área S como se muestra en la Figura A9.

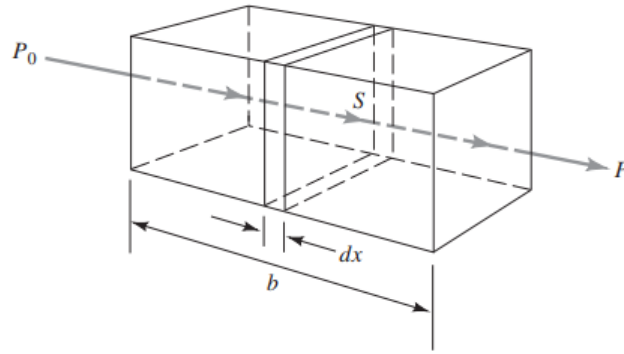


Figura A9: Sección transversal de espesor infinitesimal dx y área S (Skoog et al., 2008).

En esta sección transversal de espesor infinitesimal dx y área S hay dn moléculas, pero estas solo van a absorber si la luz incide en un lugar específico de la molécula: el cromóforo. Si el haz de luz no incide en ese determinado lugar no se va a absorber. El área correspondiente al cromóforo en relación al área de la molécula total es lo que se conoce como **sección de captura eficaz (α)** o sección de corte transversal (α depende del tipo de molécula y de la longitud de onda incidente). Por lo tanto, de toda el área S disponible, en realidad solo se tiene esos lugares específicos donde se puede absorber la luz. La suma de estas áreas de las secciones eficaces de las moléculas que están dentro de la sección transversal será:

$$dS = \alpha * dn \quad \text{Ec. A4}$$

Es decir, el área total proyectada de estas superficies de captura dentro de la sección se designa como dS . La relación entre el área de captura y el área total es entonces dS/S . En un promedio estadístico, esta relación representa la probabilidad de capturar fotones dentro de la sección.

La potencia del haz que entra en la sección, P_0 , es proporcional al número de fotones por unidad de área, y dP_0 representa la potencia absorbida en la sección. La fracción absorbida es entonces $-dP_0/P_0$, y esta relación también es igual a la probabilidad media de captura. El signo menos indica que la energía radiante P disminuye al atravesar la región absorbente. Por lo tanto, la fracción de potencia del haz de luz absorbida será igual a la probabilidad de captura del fotón (cantidad de energía absorbida por las moléculas) que será igual a la probabilidad de que la luz incida en las áreas de captura:

$$\frac{-dP_0}{P_0} = \frac{dS}{S} = \frac{\alpha * dn}{S} \quad \text{Ec. A5}$$

Ahora se integra la expresión para todo el espesor del material absorbente ($0 < x < b$):

$$\int_{P_0}^P -\frac{dP_0}{P_0} = \int_0^n \frac{\alpha * dn}{S}$$

Donde n es el número total de moléculas comprendidas en el prisma de espesor b .

$$-\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{\alpha * n}{S}$$

$$-2,303 * \log\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{\alpha * n}{S}$$

$$-\log\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{\alpha * n}{S * 2,303}$$

Se define la **transmitancia T** y la **absorbancia A** como:

$$T = \frac{P}{P_0} \quad \text{Ec. A6}$$

$$A = -\log(T) = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) \quad \text{Ec. A7}$$

$$-\log(T) = \frac{\alpha \cdot n}{S \cdot 2,303} = A$$

El área de la sección transversal S se reescribe como el volumen del prisma (en cm³) sobre el espesor b (en cm):

$$A = \frac{\alpha \cdot n \cdot b}{V \cdot 2,303}$$

El número de partículas n sobre el volumen V se puede expresar como concentración en molaridad (C) usando un factor de conversión y el número de Avogadro (N_A):

$$\frac{n}{V(\text{cm}^3)} * 1000 \left(\frac{\text{cm}^3}{L}\right) * \frac{1}{N_A} = C \left(\frac{\text{moles}}{L}\right) \rightarrow \frac{n}{V} = \frac{C \cdot N_A}{1000 \left(\frac{\text{cm}^3}{L}\right)}$$

Remplazando se llega a:

$$A = \frac{\alpha \cdot n \cdot b}{V \cdot 2,303} = \frac{\alpha \cdot C \cdot N_A \cdot b}{2,303 \cdot 1000}$$

Definiendo el coeficiente de extinción molar o **absortividad molar (ε)** como:

$$\varepsilon (M^{-1} \text{cm}^{-1}) = \frac{\alpha \cdot N_A}{2,303 \cdot 1000}$$

La absortividad molar (ε) depende de lo mismo que α, de la molécula absorbente, de la λ, de la constante dieléctrica y de la temperatura.

Reescribiendo se llega a la **ley de Lambert-Beer**:

$$A = \varepsilon * b * C \quad \text{Ec. A8}$$

Donde b es el camino óptico (cm) y C la concentración molar (M), con las unidades de ε, la absorbancia (A) queda adimensional.

Una expresión equivalente sería:

$$T = 10^{(\varepsilon \cdot b \cdot C)} = 10^{-A} \quad \text{Ec. A9}$$

Por lo regular, la transmitancia y la absorbancia, como se definieron hasta el momento, no pueden medirse en el laboratorio porque no se puede medir directamente sobre la solución. Siempre se va a realizar la medida con la solución contenida en un recipiente o cubeta. Esta cubeta tiene que ser de un material ópticamente transparente en la región espectral de trabajo, es decir, no tiene que absorber a la λ de trabajo. Sin embargo, es inevitable que cuando incida el haz de luz de potencia P₀ en la cubeta conteniendo la solución parte de ese haz incidente se refleje y se tengan pérdidas por reflexión. Además, si la solución no es homogénea y tiene partículas en suspensión también se van a tener pérdidas por dispersión.

Como se muestra en la **Figura A10**, la reflexión se presenta en las dos interfases aire/pared del recipiente y en las dos interfases pared/solución. Además, la atenuación del haz puede ocurrir como consecuencia de la dispersión causada por moléculas grandes y, a veces, porque lo absorben las paredes del recipiente. Para compensar todos estos efectos, la potencia del haz transmitido por la

solución del analito se compara con la potencia del haz transmitido por una celda idéntica que contiene sólo solvente. Esto introduce la **definición operacional de la absorbancia** como:

$$A = \log \left(\frac{P_{\text{solvente}}}{P_{\text{solución}}} \right) \approx \log \left(\frac{P_o}{P} \right) \quad \text{Ec. A10}$$

$$T = \frac{P_{\text{solución}}}{P_{\text{solvente}}} \approx \frac{P}{P_o} \quad \text{Ec. A11}$$

En vez de medir P_o (la potencia del haz de luz incidente) se mide la potencia del haz de luz que atravesó una cubeta con el solvente y en vez de medir P se mide la potencia del haz de luz que atravesó una cubeta con la solución. Esta absorbancia y transmitancia experimental se aproximan de manera notable a la transmitancia y absorbancia verdaderas.

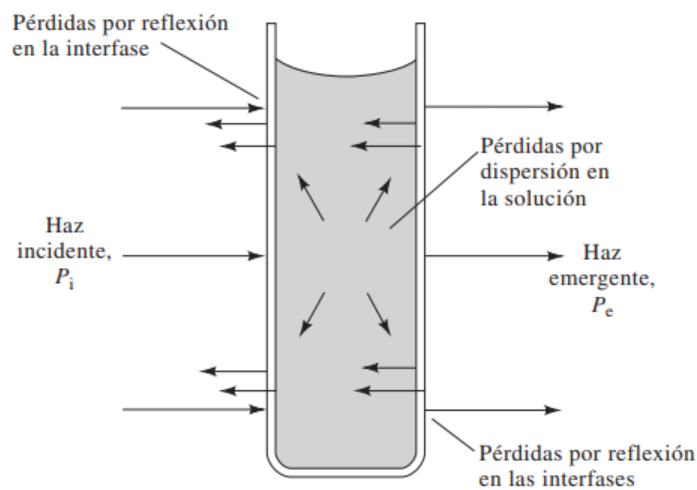


Figura A10: Pérdidas por reflexión y dispersión con una solución que está en un recipiente típico de vidrio. Las pérdidas por reflexión se presentan en todos los límites que separan los diversos materiales. En este ejemplo, la luz atraviesa las superficies de contacto aire-vidrio, vidrio-solución, solución-vidrio y vidrio-aire (Skoog et al., 2008).

Limitaciones de la ley de Lambert-Beer

Las desviaciones a la ley se pueden clasificar en tres grandes grupos:

- Desviaciones por violación a los postulados.
- Desviaciones del tipo instrumental.
- Desviaciones por aplicación de la ley (errores del operador).

Algunas de estas desviaciones, llamadas desviaciones reales, son fundamentales y representan limitaciones propias de la ley. Otras resultan de la forma en que se realizan las mediciones de absorbancia (desviaciones instrumentales) o son consecuencia de cambios químicos que ocurren cuando se modifica la concentración (desviaciones químicas).

La desviación real más importante es el límite superior de la concentración a partir del cual los centros absorbentes dejan de ser independientes. La ley de Beer describe el comportamiento de absorción de medios que contienen concentraciones de analito relativamente bajas; en este sentido, es una ley

restrictiva. A concentraciones altas (casi siempre $> 0,01\text{M}$) el grado de las interacciones soluto-solvente, soluto-soluto, o los puentes hidrógeno pueden afectar el ambiente del analito y su capacidad de absorción.

Por ejemplo, a concentraciones altas, la distancia promedio entre las moléculas y iones responsables de la absorción disminuye hasta el punto en que cada partícula altera la distribución de carga de las moléculas vecinas. Estas interacciones soluto-soluto modifican la capacidad de las especies del analito para absorber la radiación de una determinada longitud de onda. Como la magnitud de la interacción depende de la concentración, surgen desviaciones respecto a la relación lineal entre la absorbancia y la concentración. A veces se observa un efecto similar en medios que contienen concentraciones bajas de absorbente, pero concentraciones altas de otras especies, sobre todo electrolitos. La cercanía entre los iones y el absorbente altera la absorptividad molar de este último, debido a las interacciones electrostáticas; el efecto se reduce mediante dilución. Aunque el efecto de las interacciones moleculares no es importante a concentraciones inferiores a $0,01\text{ M}$, aparecen algunas excepciones entre ciertos iones o moléculas orgánicas grandes. Por ejemplo, se ha reportado que la absorptividad molar del catión del azul de metileno en soluciones acuosas a 436 nm aumenta 88% cuando la concentración del colorante aumenta de 10^{-5} a 10^{-2} M ; incluso por debajo de 10^{-6} M , no se observa un cumplimiento riguroso de la ley de Lambert-Beer (Skoog et al., 2008).

Dentro de las desviaciones instrumentales la más importante es la desviación debido a la presencia de luz policromática. Otros son: la presencia de radiación parásita y las pérdidas por reflexión, dispersión y refracción. Dentro de las desviaciones por aplicación de la ley se tiene la desviación del tipo química (cuando se tiene una especie que participa de un equilibrio disociativo por el cual puede dejar de absorber) y el error fotométrico el cual explica el rango de trabajo de absorbancia óptimo (zona donde el equipo mide con menor error, para que el error relativo en la concentración estimada no exceda el 5% , por ejemplo) (Curso QAI, 2017). Una descripción detallada de estas desviaciones puede consultarse en el capítulo de *Introducción a la espectrometría por absorción molecular UV-Visible* en el libro *Principios de análisis instrumental* por Skoog et al. (2008) o en bibliografía equivalente del tema.

Aplicación

El método espectrofotométrico platino-cobalto es aplicable a aguas naturales, potables y residuales, tanto domésticas como industriales (Baird & Bridgewater, 2017).

Interferencias

La interferencia principal proviene de la presencia de partículas coloidales y suspendidas que absorben o dispersan la luz en la longitud de onda del método espectrofotométrico. Mientras que en 2120B se pueden realizar mediciones de color sin eliminar el material particulado siempre que se registren como "CU aparente", 2120C requiere la eliminación del material particulado antes de la determinación del color.

La absorbancia de la luz de la materia orgánica depende del pH. Además, el pH puede afectar la solubilidad de las sustancias, que luego pueden interferir con la medición del color si se forma material particulado. Es preferible que no se ajuste el pH de la muestra siempre que esté entre 4 y 10. Si se ajusta el pH, se ajuste a 7 y se registra (Baird & Bridgewater, 2017).

Procedimiento

Se elige un tamaño de celda que proporcione una absorbancia dentro del rango que resulte en una buena precisión y linealidad de respuesta. Este rango depende de la calidad del espectrofotómetro. Si se usa una celda de 50 mm en el rango de longitud de onda de 450 a 465 nm , entonces una absorbancia de $0,005$ produce un color mínimo detectable de 1 TCU. Con los espectrofotómetros

modernos se utilizan celdas de 10 mm y, se puede obtener un nivel de detección de método de 2 TCU con una longitud de trayectoria de 25 mm. Las muestras con color intenso se diluyen para que estén dentro del rango de la curva estándar. Las lecturas de absorbancia deben estar dentro del rango de 0,005 a 0,8.

Se preparan los estándares igual que para el método 2120B y la muestra debe filtrarse (obligatorio) de la misma manera explicada en 2120B.

Se elige una longitud de onda entre 450 y 465 nm para desarrollar la curva estándar; una buena elección es 456 nm que corresponde al máximo de absorción. La absorbancia de Pt-Co tiene una absorbancia máxima amplia dentro de este rango de longitud de onda. Se llena una celda con agua para poner a cero el instrumento (calibración del cero de absorbancia). Luego se mide la absorbancia para cada estándar de color y se arma la curva estándar de: TCU versus absorbancia (**curva de calibración**).

Al medir la absorbancia de la muestra se utiliza la misma longitud de onda que la utilizada para desarrollar la curva estándar y con una celda de las mismas características. Se calibra de la misma manera, se enjuaga la celda con muestra, se vuelve a llenar, se coloca en el espectrofotómetro y se mide la absorbancia. El color de la muestra se determina utilizando la lectura de absorbancia y la curva estándar que relaciona la absorbancia y las TCU (cuya relación lineal es explicada por la ley de Lambert-Beer) (Baird & Bridgewater, 2017).

6.3 Colorimetría triestímulo: Teoría tricromática

6.3.1 Fundamento

El ojo humano es sensible a un rango limitado de longitudes de onda (λ), llamado espectro de luz visible, el cual constituye sólo una pequeña parte del espectro electromagnético. Se extiende aproximadamente entre 380 y 780 nm. De ahí viene que el color sea “la parte de la energía radiante que el humano percibe mediante las sensaciones visuales que se generan por la estimulación de la retina del ojo” (Mathias-Rettig & Ah-Hen, 2014).

Los objetos absorben y reflejan la luz de forma distinta dependiendo de sus características físicas, tal como la forma o la composición. El color que se percibe de un objeto se debe a la luz que éste refleja. Las células sensoriales o fotorreceptores de la retina que reaccionan en respuesta a la luz son de dos tipos: conos y bastones. Los bastones se activan en la oscuridad y sólo permiten distinguir el negro, el blanco y los distintos matices del gris, por lo tanto, permite la percepción del contraste. Los conos, en cambio, funcionan de día y en ambientes iluminados y hacen posible la visión de los colores. Existen tres tipos de conos; uno especialmente sensible a la luz roja (R) con longitud de onda variando desde 700 a 770 nm, otro a la luz verde (G) desde 495 a 570 nm y un tercero a la luz azul (B) desde 400 a 475 nm (Mathias-Rettig & Ah-Hen, 2014). El cerebro (concretamente la corteza visual, que se halla en el lóbulo occipital) interpreta los colores a partir de la razón de estimulación de los tres tipos de conos (Curso QAI, 2020).

De esta forma, la teoría tricromática (que tiene su origen en el siglo XIX con el físico inglés Thomas Young) se basa en suponer la existencia de un sistema trirreceptor en el órgano de la visión, es decir, que sin importar la composición espectral de la radiación que llega a la retina, la respuesta será evaluada según tres parámetros. Como consecuencia, entonces, de su particular sistema de registro, el color es percibido con tres atributos o estímulos. Estos tres atributos que un observador, al ver un color, puede discriminar son (Pesok, 2017; Mathias-Rettig & Ah-Hen, 2014; Konica Minolta, *Precise Color Communication*, 2007):

1. **Matiz (o tono y del inglés hue)**, según la longitud de onda predominante de la radiación visible que recibe el ojo. Atributo que adjudica al color una cualidad que se define como rojo (R), verde (G) y azul (B), o cualquier combinación de ellos, y es el nombre que le damos al color en el lenguaje cotidiano.
2. **Saturación (o “pureza”)**, según la relación de la longitud de onda predominante con respecto al resto de las longitudes de onda que llegan al ojo. Atributo que, fijado al tono, describe el color por su similitud con un color espectral puro; cuanto más parecido a éste, resulta más saturado. Este atributo diferencia los colores “vivos” de “apagados” (o del inglés *Dull*).
3. **Luminosidad**, según la cantidad total de energía luminosa que llega al ojo (que será la **luminancia** si observamos objetos que emiten luz o la reflectancia si observamos objetos que reflejan luz). Bajo este atributo los colores se pueden separar en colores brillantes y oscuros cuando se comparan sus luminosidades (qué tan brillantes son). La luminosidad es un atributo del color que hace corresponder a cada uno de ellos una equivalencia con una escala de grises.

El conjunto de matiz y saturación constituyen la **cromaticidad** del color (Pesok, 2017).

Tono, luminosidad y saturación: estos tres elementos son los tres atributos del color y se pueden unir para crear el sólido tridimensional que se muestra en la **Figura A11a**. Los tonos forman el borde exterior del sólido, con la luminosidad como eje central y la saturación como radios horizontales. Si los colores reales que existen en el mundo se distribuyeran alrededor del sólido que se muestra en la **Figura A11a**, se crearía el sólido de colores que se muestra en la **Figura A11b**. La forma del sólido de colores es algo complicada porque el tamaño de los pasos de saturación es diferente para cada tono y luminosidad. La relación entre tono, luminosidad y saturación se puede visualizar mejor en la **Figura A12**.

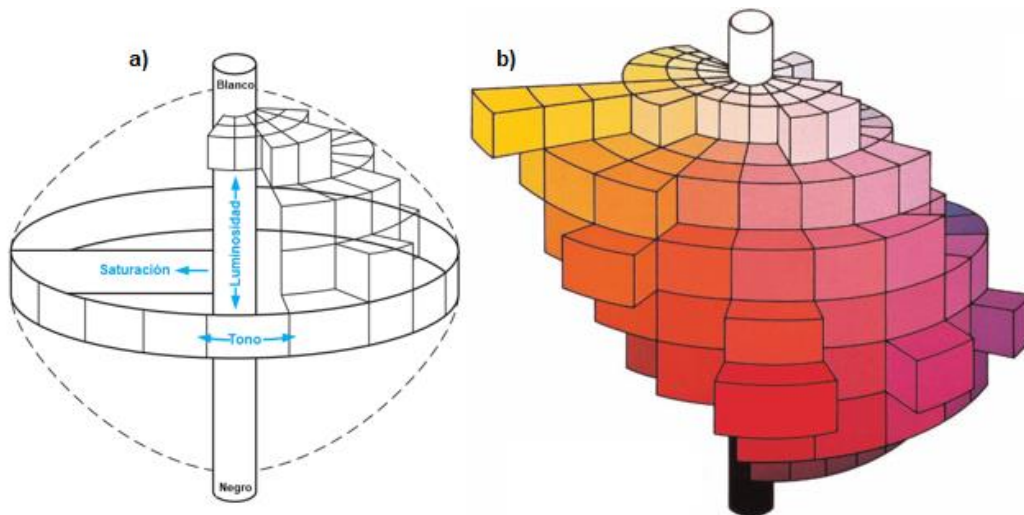


Figura A11: Visualización de las diferencias de los tres atributos del color (tono, luminosidad y saturación) en el sólido tridimensional del color (adaptado de [Konica Minolta, Precise Color Communication, 2007](#)).

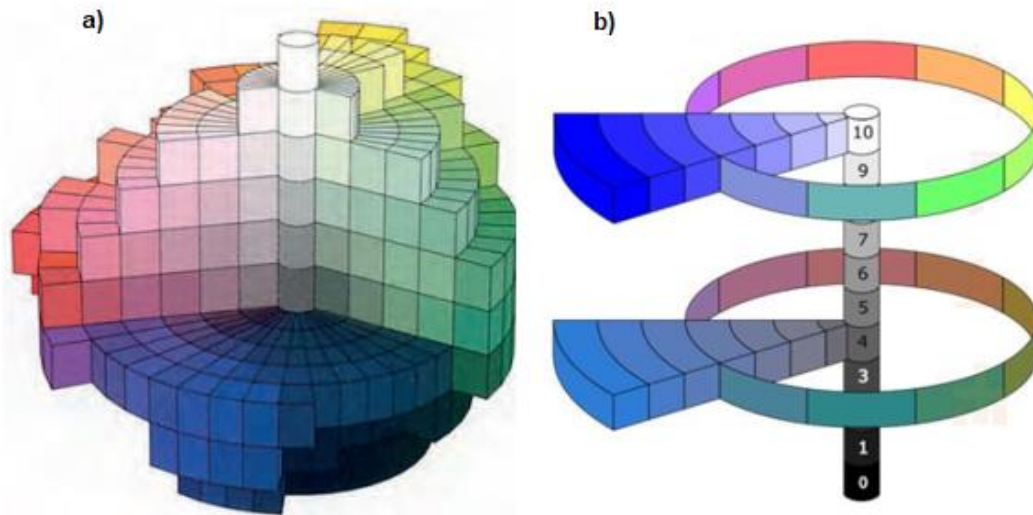


Figura A12: a) sólido tridimensional del color con vista hacia el interior; b) simplificación del sólido tridimensional del color para dos tonos y sus niveles de saturación (la escala numérica de luminosidad es arbitraria) (adaptado de [Datacolor, Color y medición del color: capítulo 9-10, 2019](#) & [Pesok, 2017](#)).

El resultado implica una integración de los tres parámetros y el observador no hace distinción del tipo de radiación que produce la sensación de color, sólo la aprecia ([Mathias-Rettig & Ah-Hen, 2014](#)). Esto difiere, por ejemplo, del sistema auditivo, donde un oído debidamente entrenado puede discriminar los sonidos procedentes de los instrumentos en la ejecución de una partitura musical. El ojo sólo tiene en cuenta el resultado sin poder discernir (por mejor entrenamiento que el observador posea) qué tipo de radiación produce la sensación de color ([Echávarri Granado, 2020](#)).

El principio fundamental sobre el que se sustenta la colorimetría triestímulo es un principio enunciado por Newton (1672), reafirmado por Young (1802) y verificado en la práctica que afirma que cualquier color puede ser igualado por la suma de tres colores primarios convenientemente elegidos. Experimentalmente, esto se verifica en un instrumento óptico cuyo campo visual está dividido en dos partes: la luz cuyo color debe igualarse se introduce en una mitad y la otra se ilumina con las luces de las tres fuentes primarias. Variando las intensidades de estos tres haces de luz puede encontrarse una combinación que produce una igualación de color exacta de las dos partes del campo visual, y sólo una combinación dada produce una igualación de color. El color desconocido puede especificarse por esas **cantidades llamadas valores triestímulo** ([Echávarri Granado, 2020](#)).

Este **principio experimental de la igualación del color** conocido como “**Generalización Tricromática**” establece entonces que, bajo un amplio rango de condiciones de observación, muchos estímulos de color pueden ser igualados por mezclas aditivas de tres estímulos primarios, cuyas energías radiantes se han ajustado y fijado previamente ([El color: fundamentos y aplicaciones, 2013](#)). La selección de estos primarios no es completamente arbitraria, aunque cualquier conjunto en el cual ninguno de los primarios pueda ser igualado por una mezcla de los otros dos puede utilizarse ([Bujdud Pérez, 1999](#)).

En colorimetría, el concepto mezcla aditiva, se refiere a un estímulo de color para el cual la energía radiante en cualquier intervalo de longitud de onda y en cualquier zona del espectro visible es igual a la suma de las energías, en el mismo intervalo, de los componentes de la mezcla. Matemáticamente la igualación del color, en la Generalización Tricromática, obedece ciertas leyes de linealidad

conocidas como las "**leyes de las mezclas aditivas del color**" de Grassmann (1853) (El color: fundamentos y aplicaciones, 2013).

En la actualidad, todas las teorías y sistemas de color son canalizados por la **CIE (Comisión Internacional de Iluminación**, del francés "*Commission Internationale de l'Eclairage*"). Este organismo es el encargado de recoger, evaluar y recomendar los diferentes avances realizados en colorimetría (El color: fundamentos y aplicaciones, 2013).

Existen muchos sistemas de medición de color, como por ejemplo: el sistema *Munsell*, el sistema *L, a, b* de *Hunter*, el sistema CIE L^*, a^*, b^* , etc. Los últimos dos emanan del sistema CIE XYZ. Sin embargo, la **CIE** recomienda hoy en día el uso de CIE L^*, a^*, b^* . Todos estos sistemas establecen una base científica a la especificación de los colores. Establecen tres dimensiones del color, midiendo cada una de ellas en una escala apropiada y permitieron (Mathias-Rettig & Ah-Hen, 2014):

- Reemplazar definiciones vagas y abstractas del color por una notación definida.
- Autodefinir cada color por su tono, saturación y luminosidad.
- Cada color se puede registrar y comunicar mediante un código.
- Se puede escribir la especificación de un color y verificarla mediante pruebas físicas.
- Los colores nuevos no perturban la clasificación ordenada pues les está reservado un lugar.

La CIE ha desarrollado los sistemas más importantes y más utilizados en la actualidad para la descripción y medición del color, los cuales se basan en la utilización de **fuentes de iluminación y observadores estándares**. Los sistemas CIE usan tres coordenadas para ubicar un color en un espacio de color. Estos espacios de color incluyen: CIE XYZ, CIE $L^*a^*b^*$ y CIE $L^*C^*h^\circ$ (Mathias-Rettig & Ah-Hen, 2014).

6.3.2 El iluminante

El color es una propiedad de la materia que se relaciona directamente con el espectro de la luz. Por lo tanto, se puede medir físicamente en términos de la energía radiante o la intensidad, y por la longitud de onda. Un color puede ser descrito subjetivamente por la experiencia del observador u objetivamente, de acuerdo a la longitud de onda. Sin embargo, al mirar un objeto, el color que se percibe en ese momento puede variar dependiendo de la intensidad y el tipo de luz. Los colores parecen diferentes al observarlos en el anochecer o a la luz del sol y, son también distintos si se observa bajo la luz natural o la luz artificial. Estas fuentes lumínicas policromáticas tienen un espectro continuo de longitudes de onda en el rango visible, pero de intensidad variable, de esta manera, la luz fluorescente tiene más azul y la incandescente más rojo y amarillo. Por lo tanto, al momento de describir el iluminante es conveniente hacerlo en términos de su longitud de onda.

Esto puede hacerse midiendo la energía relativa emitida por la fuente de luz a todas las longitudes de onda del espectro visible y graficando los resultados. De modo que para "medir" el color de un objeto se precisa conocer con exactitud la composición espectral de la luz incidente. Esto se soluciona disponiendo de iluminantes normalizados. Un iluminante es una fuente de luz definida por una potencia espectral relativa, la cual puede estar físicamente disponible como una fuente estándar de iluminación. La CIE definió las series de iluminantes A, B, C y más recientemente las D y F (**Tabla A1**). Estos iluminantes responden a la necesidad de simular instrumentalmente y de manera normalizada las condiciones naturales bajo las cuales se observa el color. Cada iluminante tiene un comportamiento diferencial en cuanto a la emisión de energía a lo largo del espectro de luz visible. Los iluminantes de la serie D (D50, D55, D65, D75) son los más representativos de la distribución espectral de la luz blanca y son los más utilizados en la actualidad, aunque el iluminante C sigue siendo un estándar de comparación (Mathias-Rettig & Ah-Hen, 2014).

Tabla A1: Iluminantes estándar establecidos por la CIE (Mathias-Rettig & Ah-Hen, 2014).

Iluminante	Simula a	Temperatura (K)
A	Lámpara de filamento incandescente	2854
B	Luz del medio día	4870
C	Luz diurna promedio	6750
D ₆₅	Luz natural de día (iluminante C+UV)	6500
F ₂	Lámpara fluorescente blanca	4200
F ₇	Lámpara fluorescente luz de día	6500

6.3.3 El observador

La percepción del color comienza por el observador. Cuando el ojo humano mira un objeto expuesto a la luz incidente, la intensidad energética de la luz que percibe no es la reflejada por el objeto, sino la que resulta de multiplicar, para cada longitud de onda, la energía del espectro de reflexión del objeto por el valor de la visibilidad relativa a la misma longitud de onda. Luego, la intensidad luminosa de un objeto, tal como la percibe el ojo humano, se llama luminosidad. En la práctica el problema es aún más complejo, pues el ojo percibe al mismo tiempo la luz incidente y la reflejada. Debido a que en muchas industrias (como en la textil y de alimentos) se realiza un elevado número de evaluaciones visuales, resulta conveniente normalizar la medida visual del color (Mathias-Rettig & Ah-Hen, 2014).

El problema es que la sensibilidad del ojo humano varía de persona a persona, a menudo causando que el color parezca diferente según cada individuo. Esta subjetividad puede llevar a menudo a inconsistencias cuando se evalúa el color. A raíz de esto, la CIE, estableció funciones para estandarizar cómo se mide el color de un objeto, incluyendo lo que concierne al campo de visión (Biedma González, 2019).

Para llevar a cabo esto, se realizó un experimento en el que los observadores debían igualar un color, con el fin de determinar la percepción del color de una persona promedio. Se les pidió a los sujetos que mirasen a través de un orificio en el que se les mostraba un color dado y que trataran de igualar cada color combinando intensidades de luces rojas, verdes y azules, tal como se intenta ilustrar en la **Figura A13**. Este orificio sólo permitía un ángulo de visión de 2° (equivalente a un círculo de 1,7 cm de diámetro desde una distancia de 50 cm) con la idea de que el área sensible al color de la córnea humana se localiza en un arco de 2° en la fóvea (Biedma González, 2019).

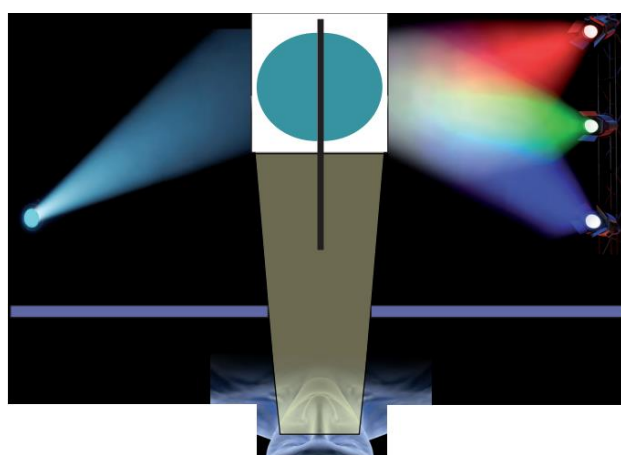


Figura A13: Ilustración de mezcla aditiva de las tres fuentes primarias de radiación para igualar un color (Datacolor, Color y medición del color: capítulo 9-10, 2019)

Basándose en las respuestas de este experimento, se obtienen los valores de respuesta del ojo humano promedio a la percepción de los colores en visión de 2° (Biedma González, 2019). Estas sensibilidades espectrales del ojo humano se representan por curvas de distribución energética (Pesok, 2017) y cada curva representa uno de los tres colores primarios de luz (Biedma González, 2019). En 1931 se publicaron los resultados, referidos como el Observador Estándar de 2° de la CIE (cuya visión del color es representativa del promedio de la población humana con una visión normal del color (Mathias-Rettig & Ah-Hen, 2014)), como una función matemática (**funciones de igualación de color**, “*colour matching functions*”), para ser usadas en la cuantificación de color, para estandarizar la forma en que el color es evaluado (Figura A14) (Biedma González, 2019).

Los valores de color numéricos de un objeto calculado usando la función del **Observador Estándar de 2°**, sin embargo, no siempre corresponden bien a las evaluaciones visuales del ojo humano. Alrededor de 1960, se descubrió que el ojo humano tiene un ángulo de visión más amplio de lo que se creía hasta el momento. Por ello, el experimento de igualación de color se realizó nuevamente usando una abertura que permitía un ángulo de visión de 10° (equivalente a un círculo de 8,8 cm de diámetro a una distancia de 50 cm). Se encontraron diferencias sutiles con respecto al primer experimento, y se ajustó la función, lo que resultó en la publicación, en 1964, del denominado **Observador Estándar Suplementario de 10°** (Biedma González, 2019).

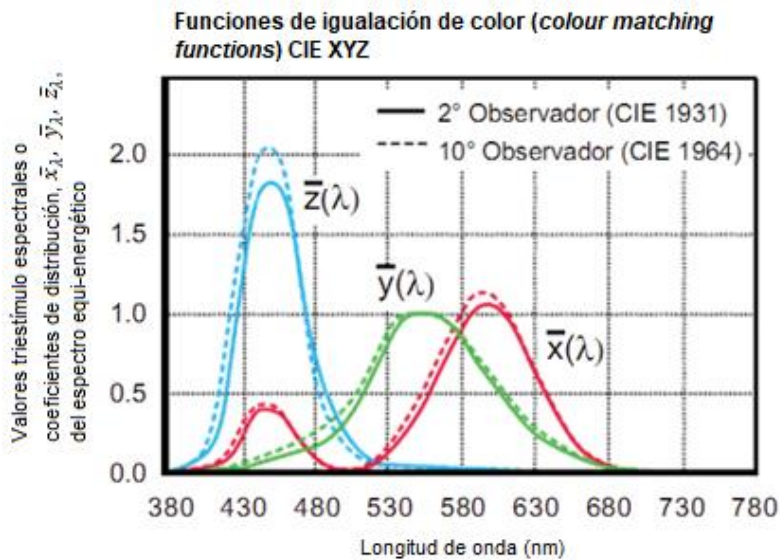


Figura A14: Funciones de igualación de color \bar{x}_λ (rojo), \bar{y}_λ (verde), \bar{z}_λ (azul), en función de la longitud de onda (λ) para el observador estándar de 2° y 10° (adaptado de Mathias-Rettig & Ah-Hen, 2014).

Los ángulos de visión de los observadores estándar de 2° y 10° se muestran en la **Figura A15**.

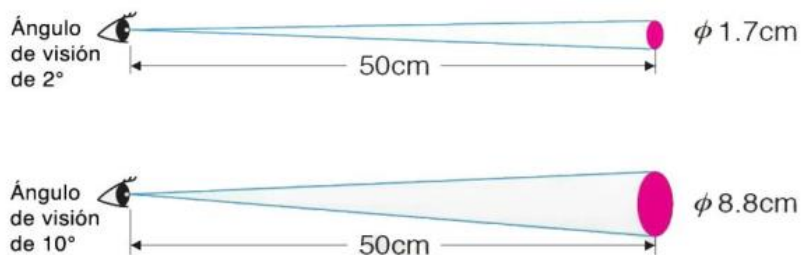


Figura A15: Ángulo de visión en observadores estándar de la CIE (Biedma González, 2019).

Los observadores estándar CIE ayudan a correlacionar las mediciones instrumentales de color a las evaluaciones visuales humanas. El Observador Estándar Suplementario de 10° de 1964 es considerado más representativo a cómo el ojo humano percibe el color. Recomendado por la CIE, este ángulo de visión mayor se usa comúnmente con espectrofotómetros para formular y evaluar el color de varios tipos de muestras. Los colorímetros, por otro lado, usan típicamente el Observador Estándar de 2°. Este ángulo de visión inferior se usa generalmente para control de calidad y otros procesos de evaluaciones, particularmente para aplicaciones de alimentos (Biedma González, 2019).

Por otro lado, **el entorno de las mediciones del color** es también un factor determinante. La forma, el tamaño y el color del fondo sobre el que se halla la muestra, pueden ejercer un importante efecto de contraste, modificando la sensación que produce un determinado color sobre el observador (Mathias-Rettig & Ah-Hen, 2014).

6.3.4 Sistema de color CIE XYZ (CIE31)

Recapitulando: los valores de triestímulo de cualquier longitud de onda son las cantidades de los tres primarios elegidos requeridos para igualar el color de una luz de longitud de onda particular. Estas cantidades requeridas dependen del observador, y se requieren resultados para un observador promedio (o “estándar”). Con el uso de los primarios reales rojo [R], verde [G] y azul [B] con longitudes de onda de 700, 546,1 y 435,8 nm respectivamente, se observó experimentalmente que esto era posible (McDonald, 1997).

Los resultados se expresaron como los valores triestímulo para un espectro equi-energético, utilizando los primarios [R], [G] y [B], y los resultados se expresaron como las **cantidades (denominadas coeficientes de distribución) \bar{r}_λ (rojo), \bar{g}_λ (verde), \bar{b}_λ (azul) requeridas para igualar una unidad de energía de cada longitud de onda en toda la región visible** (McDonald, 1997). Estas funciones de igualación de color como se puede observar en la **Figura A16**, adoptan en ciertos puntos valores negativos cuyo significado físico podría resultar confuso en su aplicación a la medida del color de materiales coloreados. Debido a esto, y a ciertas complicaciones en los cálculos de los valores triestímulo, la CIE adoptó la terna de primarios [X], [Y], [Z]. Estos, contrarios a los [R], [G], [B] son primarios imaginarios y las funciones de igualación de color en términos de estos primarios se denotan por \bar{x}_λ (rojo), \bar{y}_λ (verde), \bar{z}_λ (azul) como ya se mostró en la **Figura A14** y son siempre positivos. Esto asegura que los valores de triestímulo para todos los colores reales sean siempre positivos (McDonald, 1997).

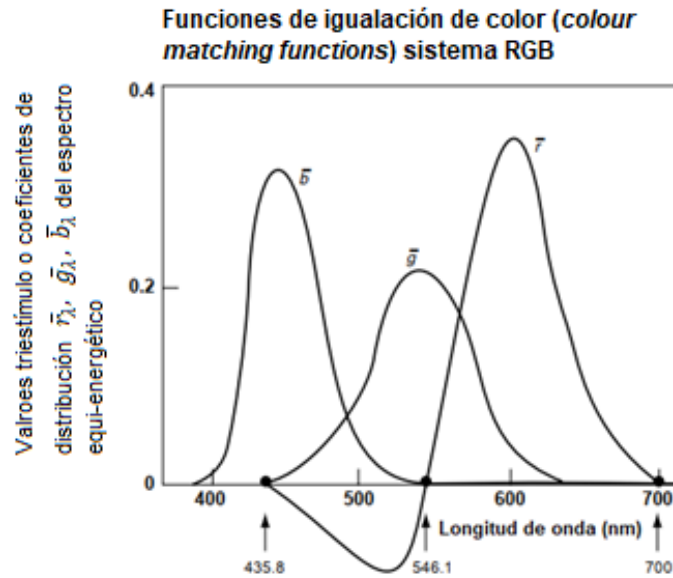


Figura A16: Funciones de igualación de color en el sistema RGB (adaptado de McDonald, 1997).

Sin entrar en detalles matemáticos, la transformación del sistema de especificación del color, basado en los tres primarios reales [R], [G], [B], a otro sistema basado en otra terna de primarios, como [X], [Y], [Z], puede establecerse a partir de la expresión de un conjunto de primarios en función del otro, por medio de una matriz de transformación (Echávarri Granado, 2020).

Los valores de color X, Y, Z, CIE triestímulo se obtienen multiplicando los valores para el iluminante, la reflectancia o transmitancia del objeto y las funciones del observador patrón. El producto entonces se suma para la longitud de onda en el espectro visible y esto resulta en los valores triestímulo X, Y, Z (Mathias-Rettig & Ah-Hen, 2014).

Matemáticamente, si consideramos solo luz de longitud de onda λ , una unidad de energía de λ puede combinarse con una mezcla aditiva de \bar{x}_λ unidades de [X] junto con \bar{y}_λ unidades de [Y] y \bar{z}_λ unidades de [Z] (McDonald, 1997):

$$1[\lambda] \equiv \bar{x}_\lambda[X] + \bar{y}_\lambda[Y] + \bar{z}_\lambda[Z] \quad \text{Ec. A12}$$

Para un mejor entendimiento consideremos el siguiente ejemplo:

Supongamos que tenemos una muestra, como una superficie pintada, y que hemos medido la denominada **reflectancia espectral de la muestra, R_λ** , es decir, la fracción de luz reflejada en cada longitud de onda expresada como la relación entre la luz reflejada e incidente (muchos instrumentos dan lecturas en términos del porcentaje de luz reflejada, es decir, $R_\lambda \times 100$). Hacia el final de este anexo se volverá sobre este concepto con un ejemplo y su gráfica para un mejor entendimiento). Siempre que la muestra no sea fluorescente, los valores de R_λ serán completamente independientes de la luz que ilumine la muestra. Por ejemplo, una pintura blanca reflejará aproximadamente el 90% de la luz incidente (es decir, $R_\lambda = 0,9$) a, digamos, 500 nm, ya sea iluminada con luz diurna intensa o con luz de tungsteno débil. Por tanto, los valores de R_λ son independientes de la fuente de luz real utilizada. Sin embargo, la cantidad real de luz reflejada será diferente para diferentes fuentes de luz. Supongamos que la muestra ahora se ve bajo una fuente de luz para la cual la luz emitida en cada longitud de onda es E_λ . Entonces, la cantidad reflejada en cada longitud de onda será $E_\lambda \times R_\lambda$, y la Ec. A6 queda:

$$E_{\lambda}R_{\lambda}[\lambda] \equiv E_{\lambda}R_{\lambda}\bar{x}_{\lambda}[X] + E_{\lambda}R_{\lambda}\bar{y}_{\lambda}[Y] + E_{\lambda}R_{\lambda}\bar{z}_{\lambda}[Z] \quad Ec. A13$$

La cantidad total de energía reflejada sobre el espectro visible es la suma de las cantidades reflejadas en cada longitud de onda. Esto se puede representar matemáticamente como:

$$\sum_{\lambda=380}^{760} E_{\lambda}R_{\lambda}$$

donde el signo sigma (Σ) significa que los valores de $E_{\lambda}R_{\lambda}$ para cada longitud de onda a través de la región visible deben sumarse, y los límites de $\lambda = 380$ y 760 nm son los límites de la región visible (límites que pueden estar acotados al rango 400-700 nm). Estrictamente, el espectro debe dividirse en intervalos de longitud de onda infinitesimalmente pequeños ($d\lambda$) y la cantidad total de energía reflejada estaría dada por:

$$\int_{380}^{760} E_{\lambda}R_{\lambda} d\lambda$$

pero en la práctica se utiliza la forma de sumatoria. Al representar las cantidades de [X], [Y] y [Z] de manera similar, la luz reflejada de nuestra superficie de pintura se puede igualar con:

$$\sum_{\lambda=400}^{700} E_{\lambda}R_{\lambda}\bar{x}_{\lambda} + \sum_{\lambda=400}^{700} E_{\lambda}R_{\lambda}\bar{y}_{\lambda} + \sum_{\lambda=400}^{700} E_{\lambda}R_{\lambda}\bar{z}_{\lambda}$$

El espectro visible está definido por la CIE para las funciones de igualación de color del observador colorimétrico estándar como una extensión sobre el rango de 360 a 830 nm, con datos registrados a intervalos de 1 nm. Los datos también se publicaron a intervalos de 5 nm de 380 a 780 nm. Sin embargo, el ojo no es muy sensible en ninguno de los extremos del espectro y, en la práctica, es difícil (y rara vez necesario) medir un rango espectral tan amplio en un ancho de banda tan pequeño. Durante muchos años en colorimetría industrial se consideró suficiente caracterizar la reflectancia midiendo de 400 a 700 nm a intervalos de 20 nm. Los instrumentos modernos han ampliado esta medición de aproximadamente 360 a 760 nm a intervalos de 10 nm (McDonald, 1997).

Estrictamente, **para objetos opacos** si la distribución energética del iluminante es una función $E(\lambda)$ (también denotada como $S(\lambda)$, o **SPD**, del inglés **Spectral Power Distribution**, es decir, la distribución de potencia espectral del iluminante. La SPD es una gráfica de lo que en inglés es llamado *radiant exitance* o *radiant emittance*, medida en W/m^2 (watt/metro²), en función de la longitud de onda, tal gráfico también es denominado del inglés *spectral exitance* o *spectral emittance*), si la reflectancia espectral del objeto es una función $R(\lambda)$ y, si las tres sensibilidades espectrales del ojo humano pueden ser representadas por las funciones: \bar{x}_{λ} , \bar{y}_{λ} , \bar{z}_{λ} , entonces los estímulos recibidos por el cerebro podrían estar representados por **tres valores estímulos, que llamaremos X, Y, Z**, que pueden ser calculados matemáticamente por las siguientes integrales (Pesok, 2017):

$$X = \int_{400}^{700} E_{\lambda}R_{\lambda}\bar{x}_{\lambda} d\lambda \quad Ec. A14 \quad Y = \int_{400}^{700} E_{\lambda}R_{\lambda}\bar{y}_{\lambda} d\lambda \quad Ec. A15 \quad Z = \int_{400}^{700} E_{\lambda}R_{\lambda}\bar{z}_{\lambda} d\lambda \quad Ec. A16$$

Para el caso de un objeto coloreado transparente, la reflectancia espectral $R(\lambda)$ se reemplaza por la transmitancia espectral $T(\lambda)$ (Malacara, 2011).

Sin embargo, como ya se mencionó, **en la práctica** se calculan los valores triestímulo X, Y, Z, como sumatorias. Si se considera un intervalo de 400 a 700 nm se tiene (McDonald, 1997):

$$X = \sum_{\lambda=400}^{700} E_{\lambda}R_{\lambda}\bar{x}_{\lambda} \quad Ec. A17$$

$$Y = \sum_{\lambda=400}^{700} E_{\lambda}R_{\lambda}\bar{y}_{\lambda} \quad Ec. A18$$

$$Z = \sum_{\lambda=400}^{700} E_{\lambda}R_{\lambda}\bar{z}_{\lambda} \quad Ec. A19$$

En resumen, la CIE ha definido un observador estándar, iluminantes estándar, geometrías de iluminación y visualización estándar y un conjunto particular de primarios [X], [Y] y [Z]. Los valores de triestímulo de un color en particular son las cantidades de [X], [Y] y [Z] necesarias para igualar el color en condiciones estándar y se denominan X, Y, Z. En la práctica, los valores X, Y, Z para los materiales coloreados se calculan a partir de los valores de reflectancia medidos junto con \bar{x}_λ , \bar{y}_λ , \bar{z}_λ y E_λ para observadores e iluminantes estándar. Para el observador estándar, una mezcla aditiva de X unidades del primario [X] junto con Y unidades del primario [Y] y Z unidades del primario [Z] tendría el mismo aspecto que la muestra iluminada por el iluminante estándar apropiado (McDonald, 1997).

Unidades

Usando el sistema CIE como se describe, podríamos calcular los valores de triestímulo para una muestra usando las ecuaciones A17, A18 y A19. Sin embargo, las unidades utilizadas para E_λ y \bar{x}_λ , \bar{y}_λ , \bar{z}_λ son arbitrarias. Los valores de E_λ para una longitud de onda relativa a otra son correctos, pero no se han especificado los valores absolutos. De manera similar, los valores \bar{x}_λ para una longitud de onda son correctos en relación con otros valores \bar{x}_λ en otras longitudes de onda, y correctos en relación con los valores \bar{y}_λ y \bar{z}_λ en la misma longitud de onda; pero la cantidad absoluta de los valores es arbitrario. Para muestras opacas, la práctica habitual es normalizar los valores de triestímulo usando las ecuaciones A20, A21 y A22 (McDonald, 1997):

$$X = 100 \frac{\sum E_\lambda R_\lambda \bar{x}_\lambda}{\sum E_\lambda \bar{y}_\lambda} \quad Ec. A20 \quad Y = 100 \frac{\sum E_\lambda R_\lambda \bar{y}_\lambda}{\sum E_\lambda \bar{y}_\lambda} \quad Ec. A21 \quad Z = 100 \frac{\sum E_\lambda R_\lambda \bar{z}_\lambda}{\sum E_\lambda \bar{y}_\lambda} \quad Ec. A22$$

Por lo tanto, si R_λ se expresa como porcentaje, Y va desde cero (para una muestra que no refleja luz) a 100 (para una muestra blanca perfecta que refleja de manera difusa toda la luz que incide sobre ella, es decir, en la ecuación su $R_\lambda = 1$). Los rangos para X y Z dependen del iluminante (McDonald, 1997). De esta manera, **los valores triestímulo XYZ son adimensionales**.

En la forma de integrales las ecuaciones A14, A15 y A16 quedarían:

$$X = K \int_{380}^{780} S_\lambda R_\lambda \bar{x}_\lambda d\lambda \quad Ec. A23 \quad Y = K \int_{380}^{780} S_\lambda R_\lambda \bar{y}_\lambda d\lambda \quad Ec. A24 \quad Z = K \int_{380}^{780} S_\lambda R_\lambda \bar{z}_\lambda d\lambda \quad Ec. A25$$

$$K = \frac{100}{\int_{380}^{780} S_\lambda \bar{y}_\lambda d\lambda} \quad Ec. A26$$

Donde la notación cambiaría a X_{10} , Y_{10} , Z_{10} si se usan las funciones de igualación de color $\bar{x}_{10}(\lambda)$, $\bar{y}_{10}(\lambda)$, $\bar{z}_{10}(\lambda)$ para el observador estándar suplementario de 10° (Konica Minolta, Precise Color Communication, 2007).

6.3.4.1 Diagrama de cromaticidad CIE (x, y)

Los valores de triestímulo XYZ son útiles para definir un color, pero los resultados no se visualizan fácilmente. Debido a esto, el CIE también definió un espacio de color en 1931 para graficar el color en dos dimensiones independientes de la luminosidad; este es el **espacio de color 'Yxy'**, en el que 'Y' es la luminosidad (idéntico al valor de triestímulo Y) e 'y' y 'x' son las **coordenadas de cromaticidad** calculadas a partir de los valores de triestímulo XYZ. El diagrama de cromaticidad CIE (x, y) para este espacio de color se muestra en la **Figura A17** (Konica Minolta, Precise Color Communication, 2007).

La evaluación de la cromaticidad de un estímulo de color se lleva a cabo, entonces, definiendo tres nuevas variables llamadas coordenadas cromáticas o coordenadas de cromaticidad, como las relaciones de cada uno de los valores triestímulo y su suma (Echávarri Granado, 2020):

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad \text{Ec. A27} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad \text{Ec. A28} \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad \text{Ec. A29}$$

Sólo dos de estas variables son independientes, cumpliéndose su relación indiferentemente de los valores asignados a X, Y, Z (Echávarri Granado, 2020). Es decir, de las ecuaciones A27; A28 y A29 se deduce que $x + y + z = 1$ para todos los colores; por lo tanto, solo es necesario citar dos de las coordenadas de cromaticidad las cuales se pueden trazar en un gráfico bidimensional normal. También se puede demostrar que X y Z se pueden calcular fácilmente a partir de 'x', 'y' e 'Y'; por lo tanto, el último conjunto es una forma aceptable de especificación, y la consideración de los valores de 'Y' y las gráficas de 'y' contra 'x' debería cubrir todos los colores posibles (McDonald, 1997).

Por ello, en lugar de utilizar los valores triestímulo para especificar un color, se comprende mejor si se especifica en función de Y, x, y (Echávarri Granado, 2020). Es decir, la ventaja de utilizar estas coordenadas de cromaticidad es que con solo dos de ellas (x, y) se puede determinar la cromaticidad de cualquier color, esto es, su matiz y su saturación, representándola por un punto en un diagrama de cromaticidad, que estaría ubicado en un plano (Pesok, 2017).

Es importante recordar que el diagrama de cromaticidad será levemente diferente según se hayan calculado las coordenadas de cromaticidad (x, y) a partir de los valores triestímulo X, Y, Z obtenidos a partir de las funciones de igualación de color para el observador estándar de 2° o 10°. Para el caso del observador estándar de 10° se denotaría como diagrama (x₁₀, y₁₀). Esta diferencia se muestra en la **Figura A18**.

Como tercera coordenada independiente tendríamos el % de Y, es decir del valor triestímulo que correspondería a la luminosidad. El diagrama de cromaticidad se ubicaría entonces en un "plano energético unidad" o de "luminosidad unidad", es decir, con Y = 0%). En cada valor de Y% se ubicarían otros planos de cromaticidad, paralelos al plano de "luminosidad unidad". Estos diagramas cromáticos, a medida que nos acercamos a un Y % igual a 100, serían progresivamente más pequeños que el ubicado en el plano unidad (**Figura A19 y A20**). Cada color estará, entonces ahora, unívocamente y completamente representado por un punto ubicado en un plano cromático determinado por el diagrama cromático y el valor Y% que le correspondan. Aproximadamente en el centro de cada diagrama cromático se ubica un "punto acromático" o "equi-energético" cuya cromaticidad depende de Y% y del iluminante (Pesok, 2017).

La **Figura A17** muestra la curva obtenida al representar las coordenadas de cromaticidad de los colores del espectro visible, llamada *spectrum locus* o lugar de los estímulos espectrales. La recta que une los extremos de la curva se llama límite de púrpuras, y el conjunto recibe el nombre de diagrama cromático o diagrama de cromaticidad CIE 1931 (x, y) dentro del cual deben hallarse los puntos representativos de todos los colores reales (Echávarri Granado, 2020).

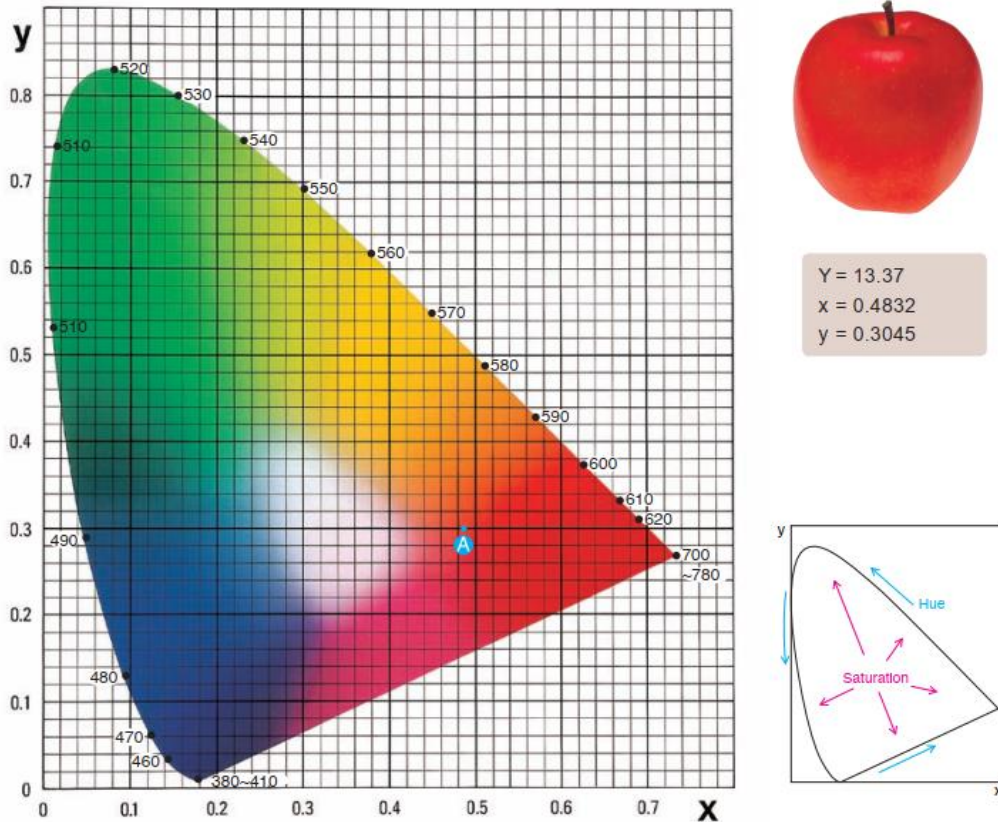


Figura A17: Diagrama de cromaticidad CIE (x, y) para el observador estándar de 2° (CIE 1931) (adaptado de [Konica Minolta, Precise Color Communication, 2007](#)).

Como se dijo, en este diagrama, los colores acromáticos están hacia el centro del diagrama y la “saturación” o “pureza” del color aumentará al desplazarnos desde el punto acromático hacia el borde del diagrama cromático, hasta llegar a un máximo para los colores que se ubican justo en el borde ([Pesok, 2017](#)). Si medimos, por ejemplo, una manzana usando el espacio de color Yxy, y obtenemos los valores $x = 0,4832$, $y = 0,3045$ como coordenadas de cromaticidad, vemos que corresponden al punto A en el diagrama de la **Figura A17**; el valor $Y = 13,37$ indica que la manzana tiene una reflectancia del 13,37% (en comparación con un difusor reflectante ideal con una reflectancia del 100%) ([Konica Minolta, Precise Color Communication, 2007](#)).

Anexo II: Métodos de medición del color

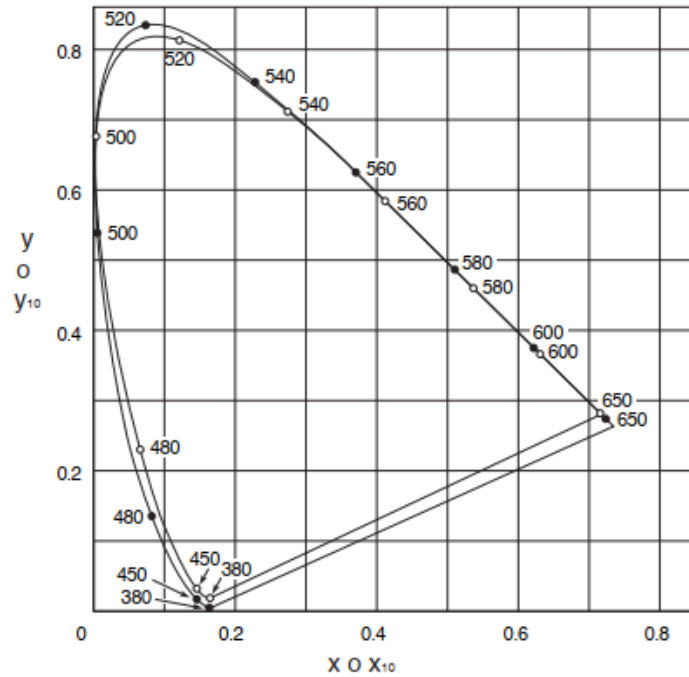


Figura A185: En puntos rellenos: diagrama de cromaticidad CIE (x, y) para el observador estándar de 2° (CIE 1931); en puntos vacíos diagrama de cromaticidad CIE (x_{10}, y_{10}) para el observador estándar suplementario de 10° (CIE 1964) (adaptado de [Konica Minolta, Precise Color Communication, 2007](#)).

Comparando estos diagramas de cromaticidad con el sistema RGB, se observa que en el sistema RGB con el uso de primarios reales, rojo, verde y azul, se obtiene un diagrama de cromaticidad con forma de triángulo (triángulo de Maxwell) cuyos vértices son R, G, B. Muchos de los colores reales quedarían entonces fuera de esa área triangular dado que alguno de los primarios tendría valores negativos (el rojo) (**Figura A21**). Cuando tenemos en cuenta esos colores, a los que les corresponden valores negativos de uno de los primarios, entonces obtenemos el diagrama de cromaticidad CIE (x, y) con forma de “lengua de gato” o de “herradura de caballo” (**Figura A14**). Si ahora en cambio usamos tres primarios imaginarios, se puede crear un diagrama de cromaticidad más grande, otra vez con forma de triángulo, pero cuyos vértices serían los imaginarios X, Y, Z en lugar de R, G, B. Dentro de ese diagrama cromático estarían todos los colores reales, comprendidos dentro del diagrama de cromaticidad CIE (x, y), más aquellos “colores imaginarios” que quedarían por fuera de la “lengua de gato” pero por dentro del triángulo X, Y, Z. Todos estos colores, reales e imaginarios, se pueden definir entonces con valores positivos de X, Y, Z, lo que es mucho más cómodo (**Figura A21**) ([Pesok, 2017](#)).

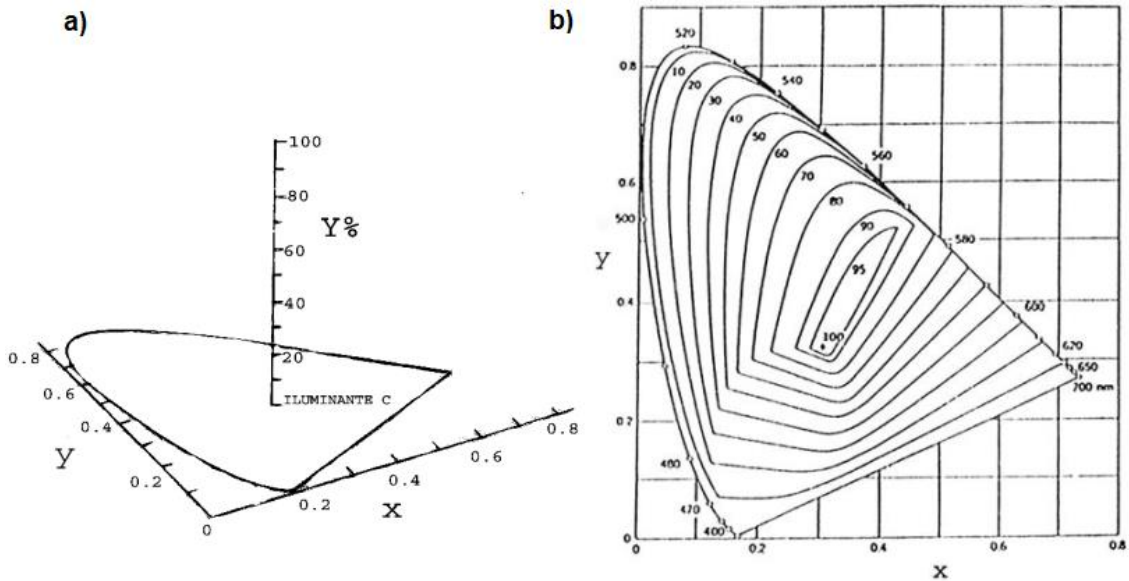


Figura A19: a) Diagrama de cromaticidad del plano energético unidad y eje vertical de luminosidad (% Y) **b)** Los diferentes niveles de cromaticidad (en objetos no fluorescentes con el iluminante D_{65} , Malacara, 2011), se superponen en el espacio según su luminosidad, paralelamente al plano unidad y perpendicularmente hacia el lector (la vista lateral tridimensional se muestra en la **Figura A20a**). Son cada vez más chicos y cuando se llega al 100% de luminosidad tenemos solo un punto que correspondería a un color blanco de máxima luminosidad. A muy altas luminosidades, cercanas a $Y=100\%$, es decir cercanas al deslumbramiento, los colores se van atenuando y vemos solo blancos matizados (Pesok, 2017).

Como se explica en la **Figura A20**, la gama de todos los colores físicamente alcanzables se reduce gradualmente a medida que aumenta la luminosidad del color (%Y). En la **Figura A20** se muestra una representación de color aproximada de esta posible gama de colores para diferentes iluminancias diurnas. El límite de esta gama de colores para cada valor de reflectancia se denomina con frecuencia límite de MacAdam (Malacara, 2011).

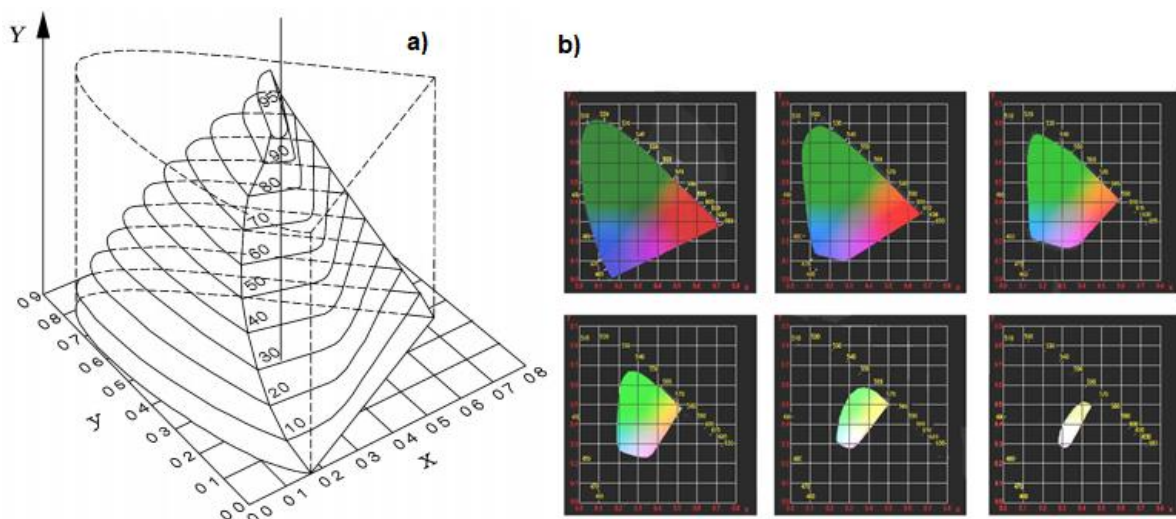


Figura A20: a) espacio de color CIE (x,y,Y) con iluminante D_{65} ; **b)** Curvas de nivel del espacio de cromaticidad tridimensional CIE (x,y,Y) desde un $Y = 0\%$ (diagrama de cromaticidad CIE (x,y) del plano energético unidad) hasta un Y cercano al 100% para visualizar la atenuación de los colores (Malacara, 2011).

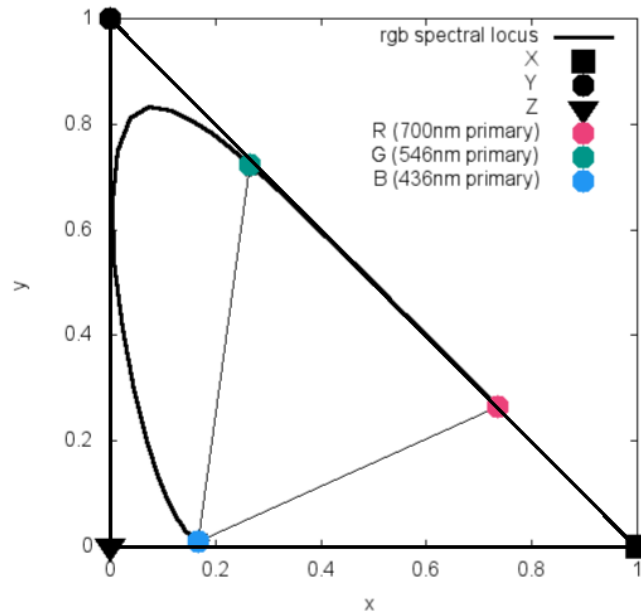


Figura A21: Diagrama de cromaticidad CIE (x, y) abarcando el triángulo de Maxwell de vértices RGB basado en primarios reales y a su vez comprendido por el triángulo XYZ basado en primarios imaginarios (adaptado de [Abraham, 2016](#)).

6.3.4.2 Limitaciones y desventajas del sistema CIE XYZ

Los valores de triestímulo CIE para una muestra están relacionados con el color de la muestra, pero ignoran otras características importantes como la textura de la superficie, el brillo y del inglés el *sheen* (en inglés diferenciados por los términos *gloss* y *sheen*, que técnicamente son dos aspectos de la misma cosa: la cantidad de luz reflejada de una superficie independientemente de su color. El brillo o *gloss* se mide en un ángulo de 60° mientras que el *sheen* se mide en un ángulo de 85°, [Sherwin-Williams, 2020](#)). Por lo tanto, una muestra de pintura brillante y una muestra de pintura mate pueden tener los mismos valores triestímulo, pero obviamente no tendrán el mismo aspecto. El que los colores de las dos muestras se vean iguales depende fundamentalmente de las disposiciones geométricas para iluminarlas y verlas. Solo si la geometría instrumental de la iluminación y las condiciones de visualización es similar a la utilizada para la coincidencia visual, los colores se verán cercanos. Un instrumento siempre calculará el promedio de la luz reflejada del área que se está midiendo (típicamente un círculo de 2 cm de diámetro). Al juzgar un color visualmente, tiene lugar algún tipo de promediado, pero el observador siempre es consciente de cualquier falta de uniformidad en el área vista. Por lo tanto, una superficie de pintura mate y una superficie textil tejida, por ejemplo, siempre se verán diferentes entre sí, pero sus valores triestímulo medidos podrían ser los mismos ([McDonald, 1997](#)).

Ignorando todas las características que no sean el color, los valores de triestímulo para una muestra dan solo una **cantidad limitada de información**. Los valores de triestímulo nos dicen las cantidades de tres primarios imaginarios que si se mezclaran aditivamente darían el mismo color que una superficie iluminada por una fuente estándar y vista por un observador estándar usando una de las geometrías estándar (asumiendo que el instrumento corresponde a las condiciones estándar). De ello se deduce que es poco probable que la mezcla de los primarios CIE coincida con la superficie si estuviera iluminada por una fuente diferente o si un observador individual viera la "igualación" o si se utilizara una geometría de iluminación o visualización diferente. Por esto es importante el cierto grado de control sobre la fuente y la geometría. Por ejemplo, las coordenadas de cromaticidad de $x = 0.314$ e $y = 0.331$ corresponden a un color neutro si se derivan de mediciones bajo el iluminante D65, pero

a un color azul si se derivan de mediciones bajo el iluminante A. Se intenta asegurar de que las condiciones instrumentales se correspondan lo más posible con aquellas utilizadas al observar el objeto visualmente. La única opción en lo que respecta al observador estándar es si utilizar el observador de 1931 (2°) o el observador de 1964 (10°). Es probable que ninguno se corresponda estrechamente con ningún observador individual, pero bien puede corresponder razonablemente cerca con el juicio promedio de los observadores reales.

Una especificación completa de un color requiere valores X, Y, Z (o conjuntos equivalentes como x, y e Y) para varios iluminantes diferentes. Los resultados siguen siendo válidos solo para el observador estándar y podrían ser insatisfactorios para un observador real. Esto no debería ser un problema en la práctica, ya que normalmente se necesita que los colores sean aceptables para un gran número de clientes potenciales; el observador estándar es probablemente una mejor guía para la población en general que cualquier observador particular.

En muchas aplicaciones, el objetivo es hacer coincidir con una muestra objetivo o *target* en particular, que podría definirse mediante un conjunto de valores triestímulo. Si producimos una muestra y deseamos probar si coincide con el *target*, las medidas de la muestra y el *target* deben corresponder exactamente a las mismas condiciones (iluminante, observador estándar, geometrías de iluminación y visualización y, en la práctica, el mismo instrumento). Si, por ejemplo, la muestra es realmente una buena coincidencia con el *target*, pero los valores de triestímulo se miden utilizando diferentes observadores estándar para la muestra y el *target*, los valores de triestímulo y las coordenadas de cromaticidad resultantes serían apreciablemente diferentes (McDonald, 1997).

En muchos sentidos, la principal limitación del sistema CIE es su **falta de uniformidad** (McDonald, 1997). Si bien el diagrama de cromaticidad en forma de “lengua de gato” nos permite identificar y ubicar colores, tiene un gran inconveniente: la magnitud de las diferencias de color, medidas gráficamente en diversos lugares del diagrama, no se corresponden con la percepción que el ojo humano tiene de esas diferencias (Pesok, 2017). Es decir, el diagrama CIE (x, y) es no uniforme, esto es, iguales cambios en x, y o Y no corresponden a iguales diferencias percibidas (McDonald, 1997).

En 1942 D.L. Mc Adams estudió 25 zonas de igual umbral de apreciación de diferencias de color para el ojo humano. El desplazamiento mínimo necesario para detectar un cambio de color en el diagrama CIE (x, y) está representado por las elipses de MacAdam (Malacara, 2011). Esas zonas, de forma elíptica, son de distinto tamaño según el lugar en que se ubiquen dentro del diagrama cromático (Figura A22). Es decir, el ojo humano, para cada color, posee diferente sensibilidad para apreciar diferencias de tono. Las elipses más grandes en las zonas del verde y del amarillo nos dicen que el ojo tiene una menor sensibilidad o una mayor tolerancia para las diferencias de tono en esas regiones. Por el contrario, las elipses más pequeñas en las zonas del rojo y del azul nos dicen que el ojo es más sensible o menos tolerante para las diferencias de tono en esas dos regiones.

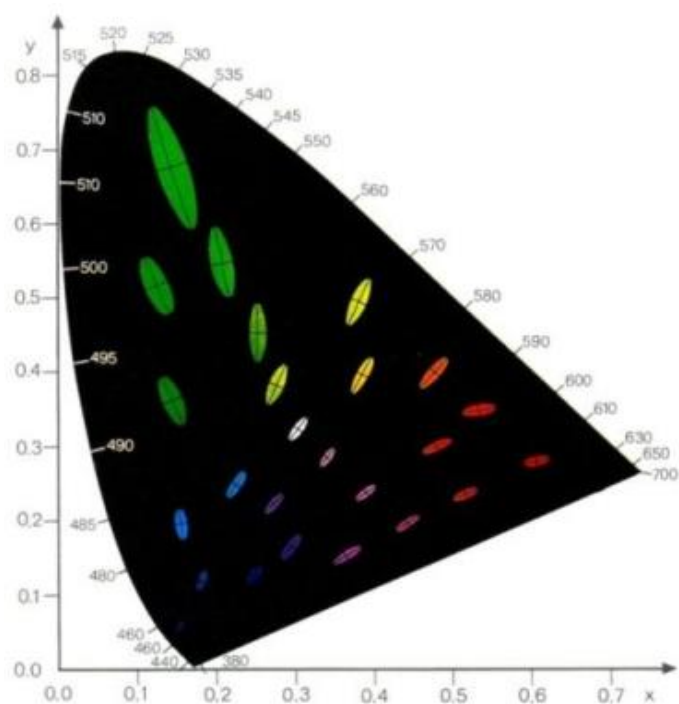


Figura A22: Discriminación de color con elipses de MacAdam (Pesok, 2017).

Además de esto, debemos agregar que, en cualquier lugar del diagrama cromático, se aprecian mejor las diferencias de tono que las diferencias de saturación (Pesok, 2017).

Entonces, para la medición objetiva de diferencias de color se ha tratado de establecer espacios de color visualmente equidistantes o uniformes. Es decir que, pares de colores que se perciban visualmente como “igualmente diferentes” se puedan representar gráficamente como “igualmente separados”. Esto se ha logrado relacionando gran cantidad de observaciones y utilizando ecuaciones de transformación. Uno de esos espacios fue establecido por la CIE en 1976. A pesar de que no era totalmente satisfactorio, resultó de gran practicidad ya que permitió avanzar en las técnicas y en el desarrollo de programas informáticos para la medición de diferencias de color. El sistema utiliza tres coordenadas L^* , a^* , b^* y se le conoce por CIELab 76 (Pesok, 2017).

6.3.5 Sistema de color CIELab (CIE76)

En 1976 la CIE recomendó dos nuevos sistemas, los espacios de color CIELuv y CIELab. Para diferenciarlos de otros sistemas (en especial del sistema Hunter) se adjudicó un ‘*’ a todos los parámetros utilizados (CIE $L^*a^*b^*$) (Datacolor, Color y medición del color: capítulo 9-10, 2019).

La convención CIE recomendó el espacio de color CIE $L^*a^*b^*$, o CIELab 76, principalmente para su uso en las industrias de plásticos, textiles y pinturas (Malacara, 2011). Hasta la fecha, este es el más utilizado en las aplicaciones de la medición del color (Datacolor, Color y medición del color: capítulo 9-10, 2019).

Con el desarrollo del sistema CIELab 76 la CIE, como ya se explicó anteriormente, perseguía dos metas (Datacolor, Color y medición del color: capítulo 9-10, 2019):

- Definir un espacio de color en el que unas distancias geométricas iguales se correspondieran con unas distancias perceptuales iguales.
- Desarrollar un sistema de interpretación mucho más sencillo en el cual uno se pudiera orientar con mayor facilidad.

El espacio de color CIELab 76 (**Figura A23**) es un sistema cartesiano definido por tres coordenadas rectangulares de cromaticidad L^* , a^* , b^* como magnitudes adimensionales. La coordenada L^* se define como luminosidad y puede tomar valores entre 0 (que corresponde al negro), y 100 (blanco). Las coordenadas de cromaticidad a^* y b^* forman un plano perpendicular a la luminosidad (Biedma González, 2019).

La **Figura A24** muestra el diagrama de cromaticidad a^* , b^* y es una vista de un corte horizontal del espacio tridimensional de color (L^* , a^* , b^*) a un valor de L^* constante. En este diagrama, a^* y b^* indican las direcciones de color y conjuntamente describen la cromaticidad del color: $+a^*$ es la dirección roja, $-a^*$ es la dirección verde, $+b^*$ es la dirección amarilla y $-b^*$ es la dirección azul, siendo que el centro de coordenadas coincide con el blanco de referencia. Los colores que están en el eje L^* tienen las coordenadas a^* y b^* iguales a cero. Son colores acromáticos (blanco, negro y grises). De esta manera, el centro es acromático y a medida que aumentan los valores a^* y b^* y el punto se aleja del centro, aumenta la saturación del color (Konica Minolta, Precise Color Communication, 2007).

Retomando el ejemplo de la manzana, en este sistema, obtendríamos los valores $L^* = 43,31$ y unas coordenadas de cromaticidad $a^* = 47,63$ y $b^* = 14,12$, que ubican la cromaticidad de la manzana en el punto A del diagrama mostrado en la **Figura A24**.

Anexo II: Métodos de medición del color

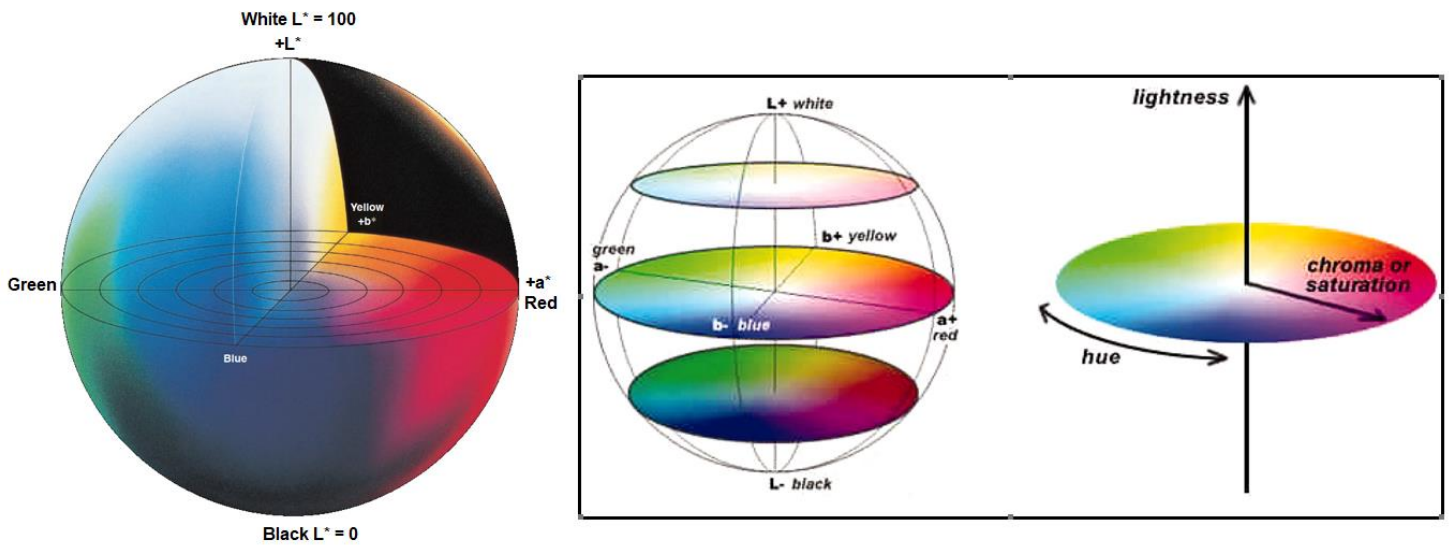


Figura A23: Espacio de color CIE $L^*a^*b^*$ (adaptado de [Konica Minolta, Precise Color Communication, 2007](#) y [Casassa & Sari, 2006](#)).

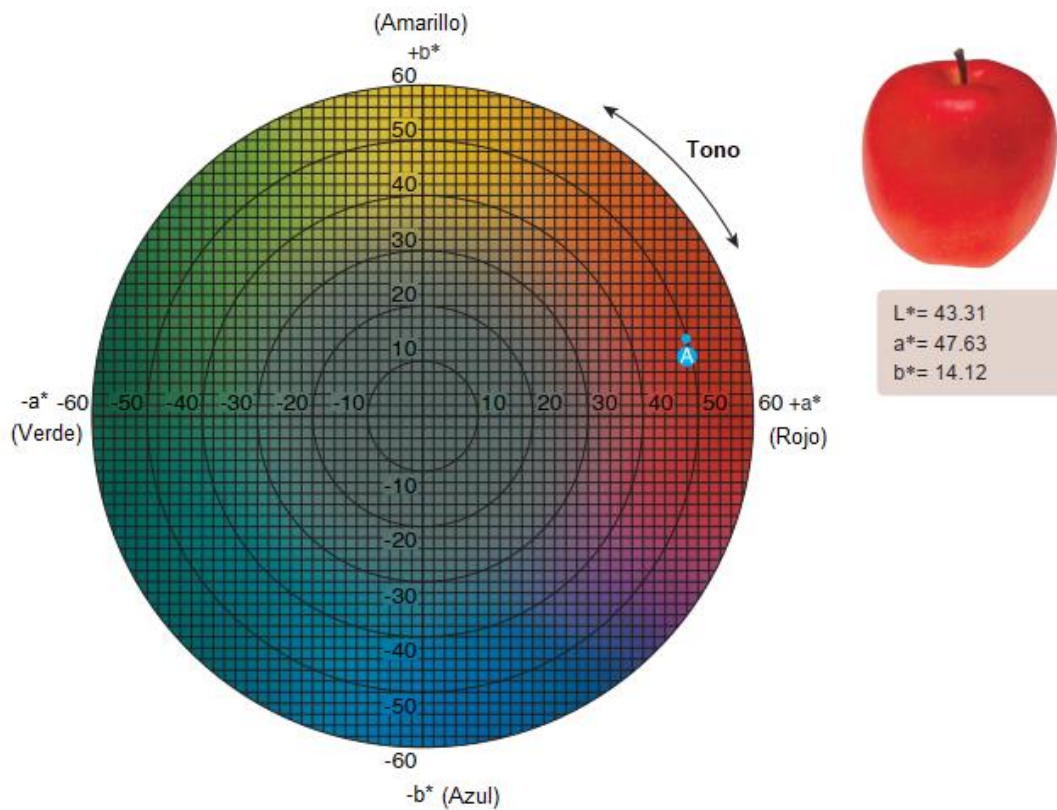


Figura A24: Diagrama de cromaticidad a^* , b^* a un valor de L^* constante. Los tonos de color recorren la circunferencia del círculo y a medida que se acercan al centro su saturación disminuye (adaptado de [Konica Minolta, Precise Color Communication, 2007](#)).

Las magnitudes colorimétricas definidas en el espacio CIELab se derivan matemáticamente de los valores triestímulo (X, Y, Z), y pueden considerarse una respuesta de los observadores patrón a un

estímulo luminoso. Tratando de imitar a los observadores reales, estas respuestas se hacen depender del tipo de estímulo y del blanco de referencia (Biedma González, 2019).

El espacio de color CIE Lab se obtiene entonces mediante una transformación no lineal del espacio de color X, Y, Z (CIE31) (Datacolor, Color y medición del color: capítulo 9-10, 2019). Estas ecuaciones de transformación son (Konica Minolta, Precise Color Communication, 2007 & Malacara, 2011):

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - 16 \quad \text{para} \quad \frac{Y}{Y_n} > \left(\frac{24}{116} \right)^3 \quad \text{Ec. A30}$$

$$L^* = 903,3 \left(\frac{Y}{Y_n} \right) \quad \text{para} \quad \frac{Y}{Y_n} \leq \left(\frac{24}{116} \right)^3 \quad \text{Ec. A31}$$

$$a^* = 500 \left[f \left(\frac{X}{X_n} \right) - f \left(\frac{Y}{Y_n} \right) \right] \quad \text{Ec. A32}$$

$$b^* = 200 \left[f \left(\frac{Y}{Y_n} \right) - f \left(\frac{Z}{Z_n} \right) \right] \quad \text{Ec. A33}$$

Donde se define $f(s)$ con $s = \frac{Y}{Y_n}, \frac{X}{X_n}$ o $\frac{Z}{Z_n}$ como:

$$f(s) = s^{1/3} \quad \text{si} \quad s > \left(\frac{24}{116} \right)^3 \quad \text{Ec. A34}$$

$$f(s) = \left(\frac{841}{108} \right) s + \frac{16}{116} \quad \text{si} \quad s \leq \left(\frac{24}{116} \right)^3 \quad \text{Ec. A35}$$

Donde X, Y, Z son los valores de triestímulo XYZ (para observador estándar de 2°) o X_{10}, Y_{10}, Z_{10} (para observador estándar suplementario de 10°). Y los X_n, Y_n, Z_n son los valores de triestímulo XYZ (para observador estándar de 2°) o X_{10}, Y_{10}, Z_{10} (para observador estándar suplementario de 10°) de un difusor reflectante perfecto (Konica Minolta, Precise Color Communication, 2007), esto es, para un iluminante estándar en particular, para una muestra que refleja el 100% de la luz en todas las longitudes de onda (McDonald, 1997) y para el cual $Y_n = 100$ (Datacolor, Color y medición del color: capítulo 9-10, 2019).

6.3.5.1 Espacio de color CIE L*C*h

El espacio de color L*C*h usa el mismo diagrama que el espacio de color L*a*b*, pero usa coordenadas cilíndricas en lugar de coordenadas rectangulares. En este espacio de color, L* indica luminosidad y es lo mismo que L* del espacio de color L*a*b*, C* es croma y h es el ángulo de tono (Konica Minolta, Precise Color Communication, 2007). Estas dos últimas dos magnitudes colorimétricas nuevas se definen a partir de las coordenadas a* y b*, mediante las siguientes expresiones (Biedma González, 2019):

$$h_{ab} = \tan^{-1} \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad \text{Ec. A36}$$

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad \text{Ec. A37}$$

Mediante estas dos coordenadas cilíndricas se indica separada y explícitamente el tono y la saturación del color (en conjunto también describen la cromaticidad del color), lo que en el sistema de coordenadas rectangulares a* y b* no se distinguía ya que en conjunto describían la cromaticidad del color (Mathias-Rettig & Ah-Hen, 2014).

Anexo II: Métodos de medición del color

El croma, C^* , es el atributo de la percepción visual conforme al que un área parece saturada respecto a un determinado color o tonalidad. Tiene valor 0 para estímulos acromáticos (Biedma González, 2019) y por lo tanto vale 0 en el centro y aumenta según la distancia desde el centro (Konica Minolta, Precise Color Communication, 2007).

El ángulo de tono, h_{ab} , es el color básico de un objeto (azul, amarillo, etc.) definido por su posición angular en un espacio de color cilíndrico (Biedma González, 2019). Se define comenzando en el eje $+a^*$ y se expresa en grados; 0° sería $+a^*$ (rojo), 90° sería $+b^*$ (amarillo), 180° sería $-a^*$ (verde) y 270° sería $-b^*$ (azul) (Konica Minolta, Precise Color Communication, 2007). Los valores, por tanto, varían entre 0° y 360° , y para estímulos acromáticos ($a^* = 0$, $b^* = 0$) es una magnitud no definida (Biedma González, 2019).

Si medimos la manzana usando el espacio de color L^*C^*h , obtenemos $L^* = 43,31$ (al igual que en el espacio de color $L^*a^*b^*$), $C^* = 49,68$ y $h_{ab} = 16,5$ (lo que en grados sería $16^\circ 30' 45,19''$). Si graficamos estos valores en la **Figura A25**, obtenemos el punto A (Konica Minolta, Precise Color Communication, 2007).

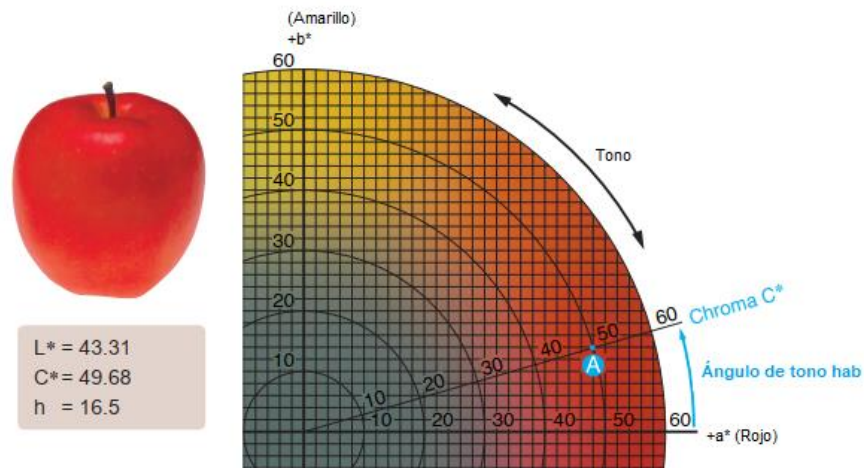


Figura A25: Porción del diagrama de cromaticidad a^*b^* de la Figura A23 en él se muestra la ubicación del punto A según las coordenadas de cromaticidad L^*C^*h (adaptado de Konica Minolta, Precise Color Communication, 2007).

La **Figura A26** muestra el diagrama de cromaticidad del espacio de color L^*C^*h a la altura de su valor de L^* , es decir del eje vertical de luminosidad.

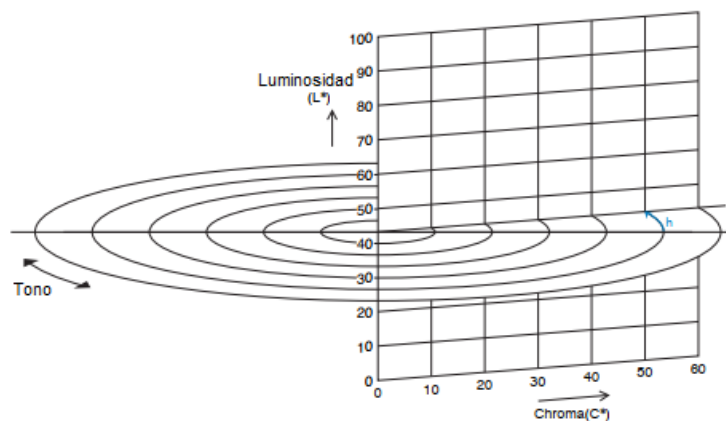


Figura A26: Ubicación del punto A en el espacio de color L^*C^*h (adaptado de Konica Minolta, Precise Color Communication, 2007).

6.3.5.2 Diferencias de color en los sistemas de color CIE76

La Comisión Internacional de Iluminación (CIE) abordó la necesidad de cuantificar la diferencia de color en 1976, estableciendo el concepto de Delta E (ΔE). El término delta procede del símbolo matemático utilizado para indicar el cambio en una variable o función, y la letra E hace referencia a la palabra alemana *Empfindung*, que significa sensación. La CIE ha propuesto diferentes fórmulas para el cálculo de diferencias de color que consideren, además, las diferencias de color percibidas (Biedma González, 2019).

La fórmula de 1976 es la primera fórmula que relaciona una diferencia de color medida con un conjunto conocido de coordenadas CIELab. Esta ecuación sería posteriormente mejorada por las fórmulas de 1994 y 2000 (las cuales no se abordarán en este trabajo) porque el espacio CIELab resultó no ser tan perceptualmente uniforme como se esperaba, especialmente en las regiones saturadas.

El espacio de color CIE76 ($L^*a^*b^*$) proporciona una representación tridimensional de los estímulos perceptuales del color. Si dos puntos en el espacio (que representan dos estímulos), son coincidentes, entonces la diferencia cromática entre ambos estímulos es igual a cero. Según se incrementa la distancia entre esos dos puntos (L^*_1, a^*_1, b^*_1 y L^*_2, a^*_2, b^*_2), es razonable suponer que va aumentando la percepción de que existe una diferencia cromática entre los estímulos que ambos puntos representan. Por tanto, ΔE mide la distancia Euclídea entre puntos de color diferentes en el espacio tridimensional y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad Ec. A38$$

Y de la misma manera con las coordenadas cilíndricas:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta C^*)^2 + (\Delta h_{ab}^*)^2} \quad Ec. A39$$

Si ΔE^* se aproxima a 2,3 siendo en todo caso inferior a 3, estaríamos hablando de la diferencia apenas perceptible (JND, “*just noticeable difference*”) que se produce entre dos niveles de intensidad de un estímulo sensorial. O lo que es lo mismo, una diferencia de color muy difícilmente apreciable. Es muy importante tener en cuenta que el ojo humano tiene dificultades para diferenciar un tono púrpura incluso con un ΔE de 5 unidades o más, pero sin embargo es capaz de diferenciar un $\Delta E = 0,5$ en una escala de grises (Biedma González, 2019).

Para visualizar la diferencia de color podemos usar nuevamente el ejemplo de la manzana. Consideremos dos manzanas 1 y 2 como muestra la **Figura A27**. Usando el color de la manzana 1 ($L^* = 43,31, a^* = +47,63, b^* = +14,12$) como estándar, si medimos la diferencia del color de la manzana 2 ($L^* = 47,34, a^* = +44,58, b^* = +15,16$) respecto del color de la manzana 1, obtenemos los resultados que se muestran en la **Figura A27**. La diferencia de color, en el diagrama de cromaticidad a^*b^* , se muestra en la **Figura A28**. Para que sea más fácil de entender, esta diferencia también se ilustra en tres dimensiones en el espacio de color $L^*a^*b^*$ como muestra la **Figura A29** (Konica Minolta, *Precise Color Communication*, 2007).

Anexo II: Métodos de medición del color

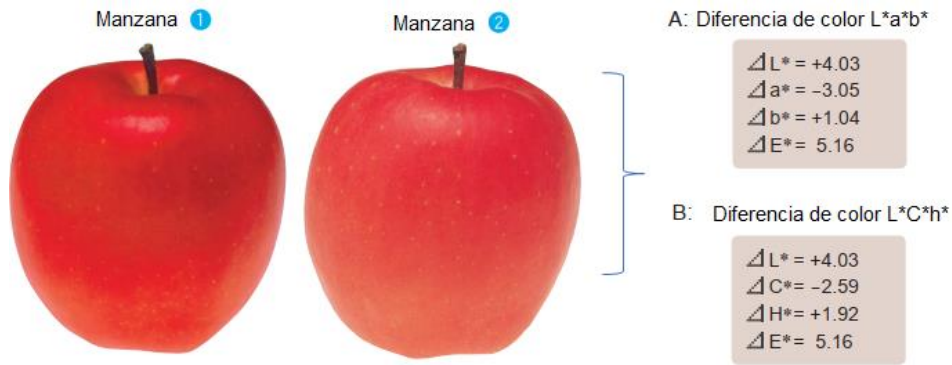


Figura A27: Diferencias de color (ΔE) entre dos manzanas: 1 y 2, y diferencias (Δ) entre las coordenadas de cromaticidad L^* , a^* , b^* en el sistema de coordenadas rectangulares y L^* , C^* , h^* en el sistema de coordenadas cilíndricas (adaptado de [Konica Minolta, Precise Color Communication, 2007](#)).

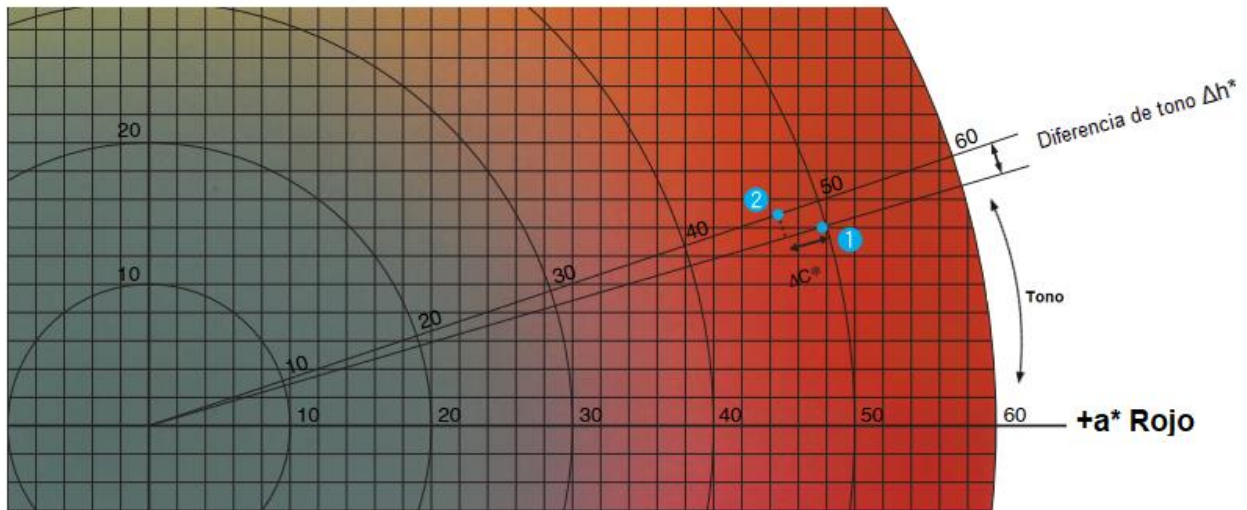


Figura A28: Diferencias de tono (Δh^*) y de croma (ΔC^*) de las manzanas 1 y 2 en el diagrama de cromaticidad a^*b^* (adaptado de [Konica Minolta, Precise Color Communication, 2007](#)).

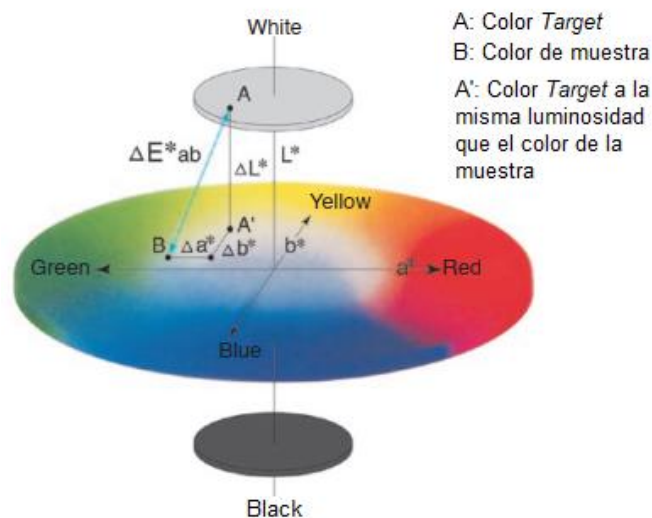


Figura A29: Visualización de la definición matemática de la diferencia de color en el espacio de color $L^*a^*b^*$ (adaptado de [Konica Minolta, Precise Color Communication, 2007](#)).

Por lo tanto, en el espacio de color $L^*a^*b^*$, la diferencia de color se puede expresar como un único valor numérico, ΔE^*_{ab} , que indica el tamaño de la diferencia de color, pero no en qué se diferencian los colores. Si usamos los valores de la **Figura A27** en la Ec. A38 obtenemos un valor de $\Delta E^*_{ab} = 5,16$. En el sistema L^*C^*h , el valor de ΔL^* es el mismo que el valor medido en el espacio de color $L^*a^*b^*$. $\Delta C^* = -2,59$, lo que indica que el color de la manzana 2 está menos saturado. La diferencia de tono entre las dos manzanas, Δh^* (definida por la Ec. A39) es $+1,92$, que si miramos la **Figura A28**, significa que el color de la manzana 2 está más cerca del eje $+b^*$, y por lo tanto es más amarillo (Konica Minolta, *Precise Color Communication*, 2007).

Aunque las palabras no son tan exactas como los números, podemos usar palabras para describir las diferencias de color. La **Figura A30** muestra algunos de los términos utilizados para describir las diferencias en la luminosidad y el croma. Los términos que se muestran en esta figura indican la dirección de la diferencia de color, pero a menos que se utilice un modificador adicional (como “leve”, “muy”, etc.), no indican el grado de diferencia de color. Si miramos los valores trazados para las dos manzanas, vemos que deberíamos decir que el color de la manzana 2 es “más pálido” que el de la manzana 1; dado que la diferencia de croma no es muy grande, también podríamos agregar un modificador, diciendo que la manzana 2 es “un poco más pálida” para indicar el grado de diferencia.

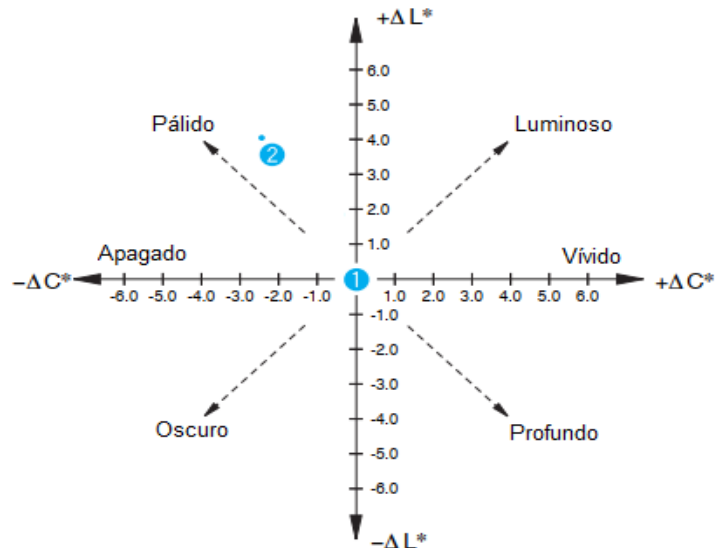


Figura A30: Términos usados para describir diferencias en croma y luminosidad (adaptado de Konica Minolta, *Precise Color Communication*, 2007).

En resumen, dado que el color es un fenómeno psicofísico, su medición e interpretación deben basarse en la percepción humana. En ese sentido, el espacio de color CIELab, a partir de las coordenadas rectangulares (L^* , a^* , b^*) y cilíndricas (L^* , C^* y h_{ab}), y con su correspondiente fórmula de diferencia de color asociada (ΔE^*_{ab}), proporciona una útil representación tridimensional del color. En primer lugar, las coordenadas cilíndricas representan los parámetros de color más relacionados con los tres atributos clásicos de color percibidos visualmente (luminosidad, saturación y tono, respectivamente). En segundo lugar, el parámetro diferencia de color (ΔE^*_{ab}), permite medir la diferencia cromática entre dos estímulos (Biedma González, 2019).

6.3.6 Método colorimétrico triestímulo y método espectrofotométrico para la medición del color

Un **colorímetro triestímulo** es la forma más simple de instrumento para medir el color (**Figura A31**). Como el ojo, tiene fotodetectores rojos, verdes y azules, y mide valores triestímulo. Una fuente de luz, generalmente una bombilla halógena de cuarzo, ilumina la muestra a 45° de la normal. La luz reflejada de la muestra a lo largo de la normal se recolecta y pasa a un detector, que consta de tres filtros, cada uno frente a su propio diodo sensible a la luz. La respuesta de las combinaciones de

filtro/diodo se adapta para que coincida con la respuesta espectral diferencial del ojo (McDonald, 1997).

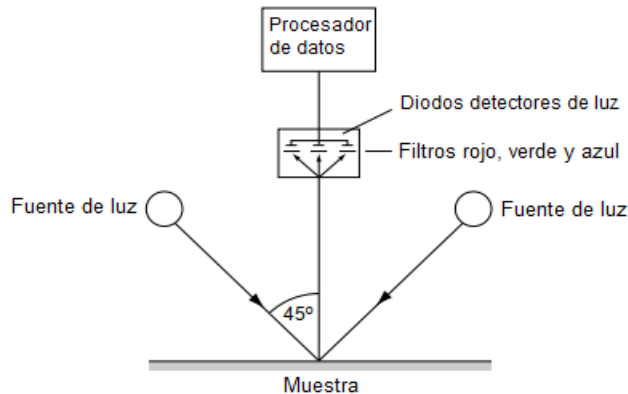


Figura A31: Características básicas de un colorímetro (adaptado de McDonald, 1997).

Un colorímetro es un instrumento de medición del color muy rentable y es útil para medir la diferencia de color en situaciones de control de calidad, pero tiene algunas limitaciones importantes. Su precisión absoluta está restringida, ya que las realizaciones prácticas de la fuente de luz y la respuesta del detector de filtro/diodo suelen ajustarse sólo de forma aproximada a las definiciones de CIE. Esta restricción en la precisión absoluta no es importante cuando se mide la diferencia de color, ya que aquí el instrumento se utiliza para comparar tonos similares en modo diferencial, y lo importante es la diferencia relativa. Los valores colorimétricos medidos son válidos para un solo iluminante, la fuente de luz del instrumento, pero a menudo es deseable conocer los valores triestímulo o la diferencia de color para varios iluminantes. Por lo tanto, un colorímetro no puede dar ninguna indicación de metamerismo. El **metamerismo** (explicado en detalle en el libro *Colour Physics for Industry* (Second Edition) (1997) y también en el apunte de *Konica Minolta, Precise Color Communication, 2007*), ocurre cuando un par de muestras están cerca, aunque no son una coincidencia espectral exacta y tienen valores de triestímulo que son similares bajo un iluminante, pero muy diferentes bajo otro. El fenómeno es causado por la diferente distribución de potencia espectral (SPD) de las dos fuentes de luz, ya sea aumentando o disminuyendo las diferencias de la curva de reflectancia (McDonald, 1997).

Cuando el requisito es un instrumento de control de calidad simple para determinar si un lote está dentro de una tolerancia de color específica de una muestra de prueba estándar, entonces un colorímetro puede ser una solución satisfactoria. Para el trabajo de predicción de coincidencias, medición de color con diferentes iluminantes, detección de metamerismo, evaluación de la diferencia de color frente a estándares numéricos y medición de color absoluta, una forma mejor y más flexible de medir el color es utilizar un **espectrofotómetro**. Este es un instrumento que realiza mediciones precisas en muchos puntos del espectro visible, lo que permite calcular las coordenadas de color triestímulo bajo cualquier iluminante de interés.

Un espectrofotómetro de medición de color mide la relación entre la luz reflejada e incidente (la reflectancia) de una muestra en muchos puntos del espectro visible (Ec. A40):

$$\text{Reflectancia} = \frac{\text{Luz reflejada}}{\text{Luz incidente}} \quad \text{Ec. A40}$$

Los valores de reflectancia se expresan generalmente como porcentajes, teniendo el difusor reflectante perfecto una reflectancia del 100%. Sin embargo, cuando se utilizan en cálculos colorimétricos, como en las Ecuaciones A17, A18 y A19, se dan como fracciones decimales, y el difusor reflectante perfecto tiene una reflectancia unitaria (McDonald, 1997).

Un espectrofotómetro de medición de color también sigue nuestra teoría de la visión del color. Se utiliza una fuente de luz para iluminar la muestra mediante una iluminación y una geometría de visualización específicas. La luz reflejada o transmitida luego se pasa al analizador espectral, donde la luz se divide en sus componentes espectrales. Esto permite que el detector de luz y la electrónica de control realicen mediciones en muchos puntos del espectro visible. **Es el analizador espectral el que le da al espectrofotómetro su ventaja sobre un simple colorímetro (McDonald, 1997).** Para una descripción más detallada se puede leer el capítulo 2: *The measurement of colour* por David R. Battle del libro *Colour Physics for Industry (Second Edition)* (1997).

Habiendo mencionado ángulos de iluminación en el funcionamiento del colorímetro, nos resta hablar justamente de la última condición que requiere estandarización: la **geometría óptica de los instrumentos**.

6.3.6.1 Geometría óptica de los instrumentos

En general, ver un objeto desde un ángulo ligeramente diferente puede hacer que el objeto parezca más brillante o más oscuro. Esto se debe a las características direccionales del objeto, que son especialmente evidentes con colores translúcidos o metálicos. No solo el ángulo desde el que se ve el objeto, sino también el ángulo desde el que se ilumina, debe ser constante para una comunicación precisa del color. Es decir, un color se ve diferente según las condiciones de visualización, como el ángulo de observación y el ángulo de iluminación. Cuando un colorímetro mide el color de un objeto, las condiciones, incluido el ángulo en el que un haz de luz de una fuente incide en el objeto y el ángulo en el que un detector recibe la luz, se denominan geometría óptica y son definidas por la CIE (Konica Minolta, *Precise Color Communication*, 2007).

De esta manera se establecieron dos sistemas:

1. El sistema de iluminación unidireccional.
2. El sistema de iluminación difusa con esfera integradora.

En el primer sistema la iluminación se proporciona desde una única dirección (ángulo). Para este sistema existen dos geometrías: la disposición 45°/Normal y la disposición Normal/45° (**Figura A32**).

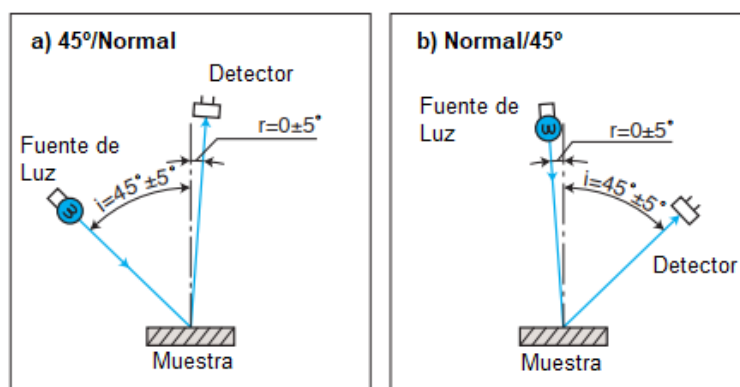


Figura A32: a) Disposición 45°/Normal y b) disposición Normal/45° del sistema de iluminación unidireccional (adaptado de Konica Minolta, *Precise Color Communication*, 2007).

Con una geometría de 45°/Normal (45°/0°), la superficie de la muestra se ilumina desde un ángulo de 45 ± 5 grados a la línea normal y la luz se recibe en la dirección normal (0 ± 5 grados). Con una geometría de Normal/45° (0°/45°), la superficie de la muestra se ilumina desde la dirección de la línea normal (0 ± 5 grados) y la luz se recibe en un ángulo de 45 ± 5 grados con respecto a la línea normal.

En el segundo sistema se utiliza una esfera integradora para iluminar y ver una muestra de manera uniforme desde todas las direcciones. Una esfera integradora es un dispositivo esférico con superficies internas recubiertas con un material blanco como el sulfato de bario para que la luz sea uniformemente difuminada (Konica Minolta, *Precise Color Communication*, 2007).

Una esfera integradora típica tiene 150 mm de diámetro, aunque en instrumentos portátiles se utilizan esferas tan pequeñas como 50 mm. Suele estar recubierta de sulfato de bario, ya que es una de las sustancias más blancas conocidas. Las esferas recubiertas con sulfato de bario se pueden fabricar con eficiencias muy altas debido a su alta reflectancia de alrededor del 98,5% en la región visible. Su superficie polvorienta lo convierte en un reflector difuso lambertiano casi ideal. Se conoce como reflector lambertiano a una superficie reflectante difusa que refleja la misma intensidad de luz a lo largo de cada dirección, ya sea que la luz incidente sea difusa o no. Entendiendo por luz difusa a luz que incide en una superficie con la misma intensidad desde todas las direcciones (McDonald, 1997). Por lo tanto, una superficie lambertiana define un “mate ideal” en la cual el brillo aparente para un observador es el mismo independientemente del ángulo de visión del mismo.

La geometría esférica se prefiere por sobre la iluminación unidireccional para la predicción de igualaciones, ya que tiene varias ventajas: el uso de iluminación difusa minimiza los efectos de la textura y apariencia de la superficie que surgen con una iluminación uniforme (Figura A33). El puerto de iluminación de la esfera debe estar restringido para evitar la iluminación directa de la muestra desde la fuente, ya que esto destruiría el efecto de la iluminación difusa (McDonald, 1997).

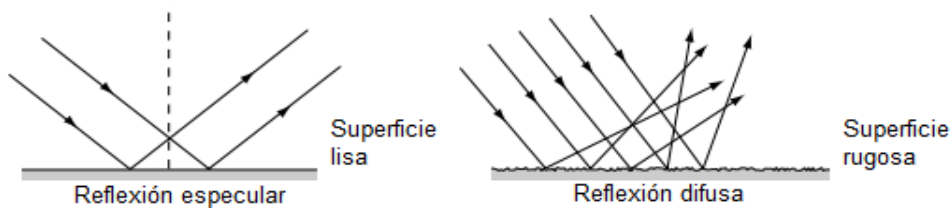


Figura A33: Comparación entre reflexión especular y difusa (adaptado de McDonald, 1997).

Para ese sistema existe la geometría Difusa/Normal ($D/0^\circ$ o $D/8^\circ$) y la Normal/Difusa ($0^\circ/D$ o $8^\circ/D$). Un instrumento con geometría óptica Difusa/Normal ilumina la muestra de forma difusa y detecta la luz a 8 grados de la línea normal (8 ± 5 grados). Un instrumento con geometría óptica Normal/Difusa ilumina la muestra a 8 grados de la línea normal (8 ± 5 grados) y recoge la luz reflejada en todas las direcciones. Además, la luz reflejada dentro de ± 5 grados desde el ángulo especular se puede incluir o excluir mediante una trampa de luz, lo que ofrece cuatro disposiciones posibles (Figura A34 y A35) (Konica Minolta, *Precise Color Communication*, 2007).

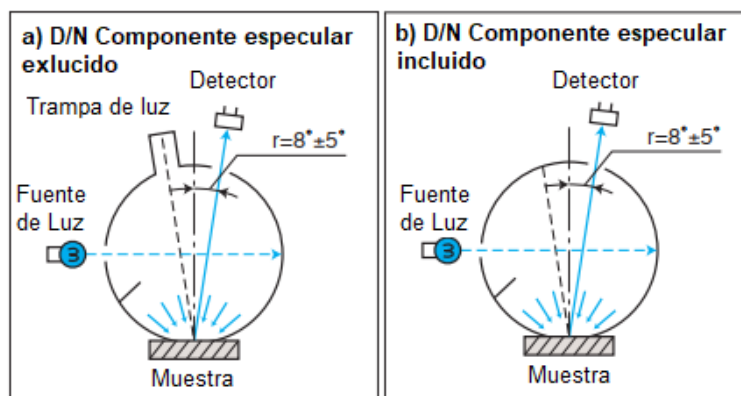


Figura A34: Disposición Difusa/Normal con a) componente especular excluido b) componente especular incluido (adaptado de Konica Minolta, *Precise Color Communication*, 2007).

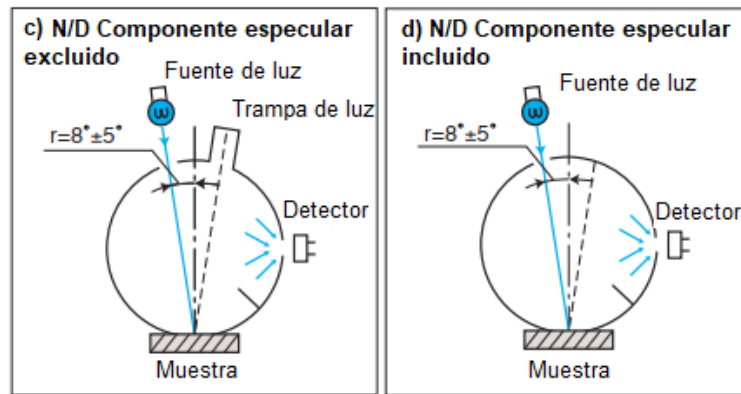


Figura A35: Disposición Normal/Difusa con **a)** componente especular excluido; **b)** componente especular incluido (adaptado de [Konica Minolta, Precise Color Communication, 2007](#)).

En la **Figura A36** se ilustra de manera simplificada las etapas en los métodos de determinación de color, tanto las del propio ojo humano como las de los instrumentos colorimétricos: el colorímetro triestímulo y el espectrofotómetro. Como se muestra en la **Figura A36b**, el método triestímulo mide la luz reflejada del objeto usando tres sensores filtrados para tener la misma respuesta a \bar{x}_λ , \bar{y}_λ y \bar{z}_λ que el ojo humano y, por lo tanto, mide directamente los valores triestímulo X, Y, Z. Por otro lado, el método espectrofotométrico que se muestra en la **Figura A36c** utiliza una red de difracción para separar la luz reflejada del objeto en un espectro, y luego usa múltiples sensores para medir la reflectancia espectral en cada longitud de onda o en cada rango estrecho de longitud de onda. Luego, la microcomputadora del instrumento calcula los valores de triestímulo a partir de los datos de reflectancia espectral mediante la integración. Para la manzana utilizada en el ejemplo, los valores de triestímulo son $X = 21,21$, $Y = 13,37$ y $Z = 9,32$; Estos valores triestímulo se pueden usar para calcular valores en otros espacios de color como Yxy o $L^*a^*b^*$ ([Konica Minolta, Precise Color Communication, 2007](#)).

La **Figura A37** muestra cómo se determinan los valores de triestímulo X, Y, Z. Siguiendo con el ejemplo de la manzana y tomando como ejemplo el iluminante estándar D_{65} , en la **Figura A37a**, la curva C de la distribución espectral (SPD) de la luz reflejada por la manzana se obtiene de la multiplicación de las curvas de la distribución espectral del iluminante (curva A) y de la curva de la reflectancia espectral de la manzana (curva B y mostrada en color en la **Figura A38**). Luego la luz con distribución espectral C reflejada por la manzana, llamada en la **Figura A37b** nuevamente como curva A, incide en sensores con respuesta espectral B (funciones de igualación del color), cuyos filtros dividen la luz en regiones de longitud de onda correspondientes a los tres colores primarios y los sensores emiten los valores triestímulo (X, Y, Z), denotados en la **Figura A38b** como C. También se muestran los resultados en las tres regiones de longitud de onda de C: C1: \bar{x}_λ , C2: \bar{y}_λ y C3: \bar{z}_λ . Los valores de triestímulo son iguales a las integraciones del área sombreada en los tres gráficos. Con estas curvas se ilustra gráficamente la definición matemática de los valores triestímulo X, Y, Z dadas por las ecuaciones A14, A15 y A16.

Es importante no olvidarse que el color de un objeto cambia según la luz bajo la que se ve. La manzana, por ejemplo, se vería más roja bajo el iluminante estándar A, porque su curva de distribución espectral (SPD) es distinta a la del iluminante D_{65} . Por lo tanto, los valores triestímulo XYZ también serían distintos ya que dependen del iluminante usado ([Konica Minolta, Precise Color Communication, 2007](#)).

Anexo II: Métodos de medición del color

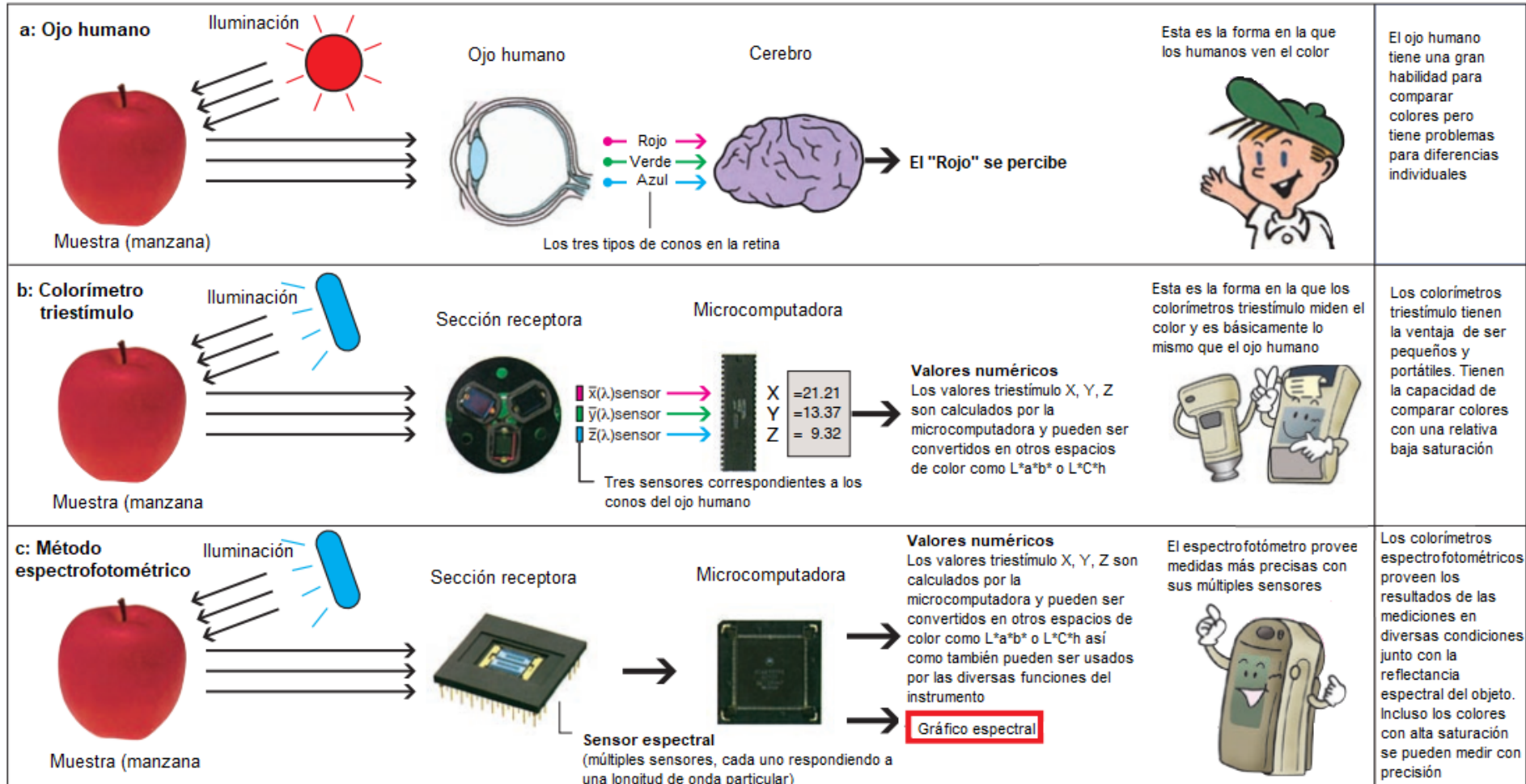


Figura A36: Esquema ilustrativo simplificado de los mecanismos de medición del color del ojo humano y de los instrumentos colorimétricos: colorímetro triestímulo y espectrofotómetro (adaptado de [Konica Minolta, Precise Color Communication, 2007](#)).

Anexo II: Métodos de medición del color

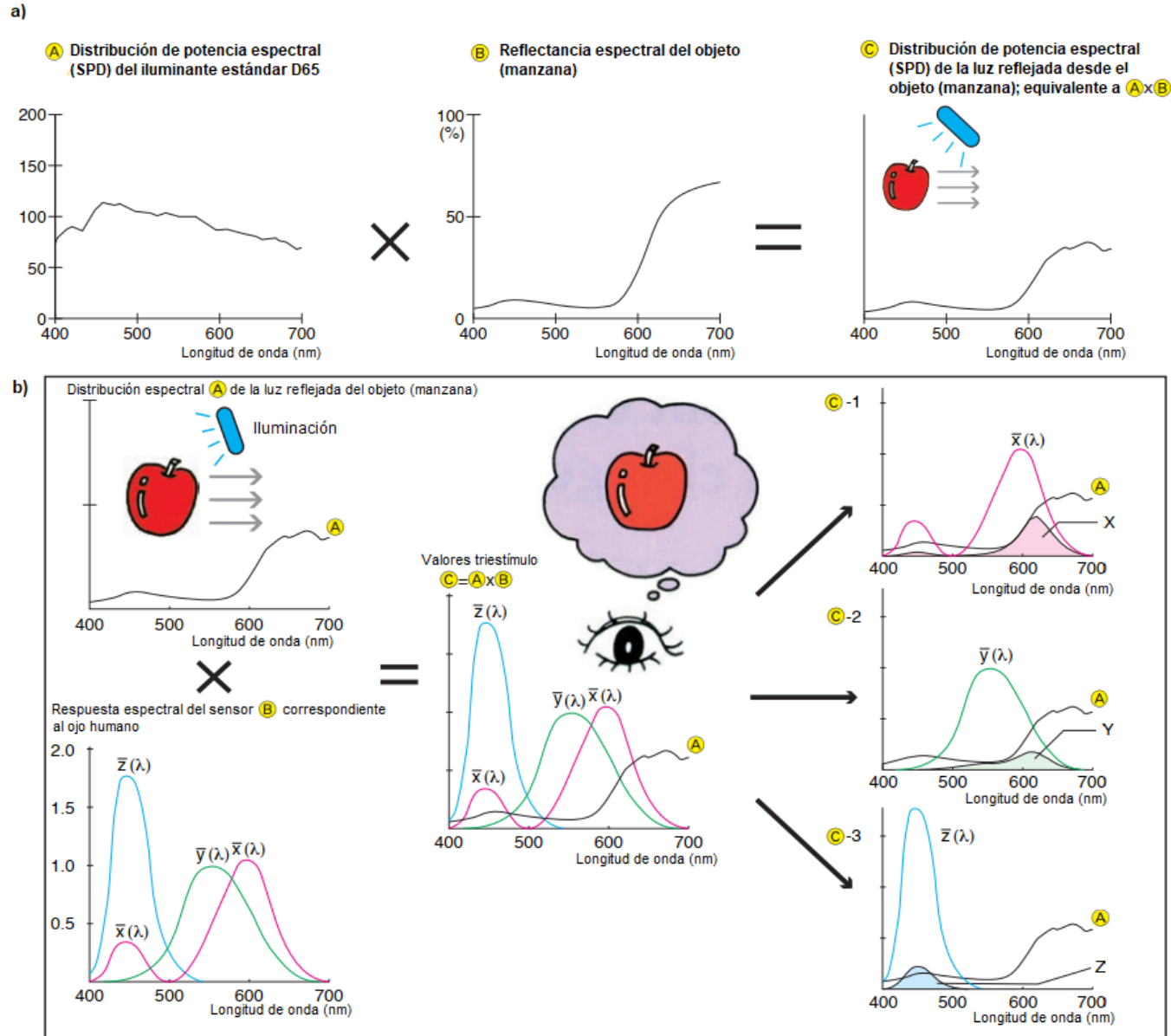


Figura A37: Esquema ilustrativo simplificado de la determinación de los valores triestímulo X, Y, Z en las determinaciones de color (adaptado de Konica Minolta, Precise Color Communication, 2007).

Anexo II: Métodos de medición del color

La gran diferencia del espectrofotómetro respecto al colorímetro es que el espectrofotómetro además de mostrar datos numéricos de color, también puede mostrar un gráfico de la reflectancia espectral del color (**Figura A38**). Los colores se crean mezclando varias longitudes de onda de luz en proporciones adecuadas. Un colorímetro triestímulo solo indica la posición del color *target* en el diagrama de cromaticidad de varios espacios de color. Un espectrofotómetro separa la luz reflejada de un objeto con una red de difracción, mide la reflectancia espectral en cada longitud de onda o en cada rango de longitud de onda utilizando múltiples sensores y luego muestra los datos en un gráfico (Konica Minolta, *Precise Color Communication*, 2007).

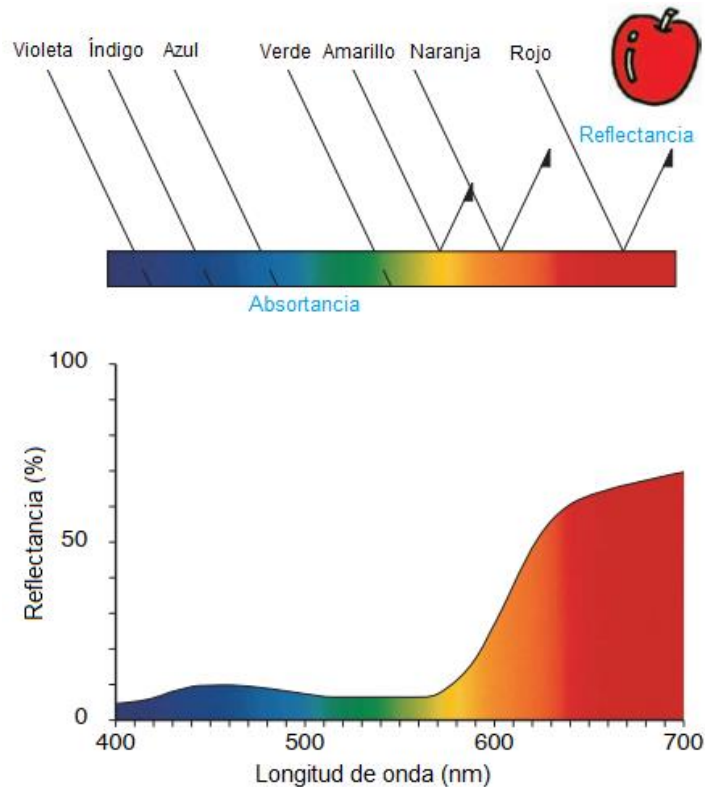


Figura A38: Gráfico de reflectancia espectral para el ejemplo de la manzana (adaptado de Konica Minolta, *Precise Color Communication*, 2007).

La **Figura A38** muestra que la manzana refleja la luz en las regiones de longitud de onda naranja y roja y absorbe luz en las regiones de longitud de onda verde, azul, índigo y violeta (esto se denota con la palabra “absortancia” del inglés *absorptance* que no debe confundirse con absorbancia. La absortancia de la superficie de un material es su eficacia para absorber la energía radiante. Análogamente a la reflectancia, es la relación entre la luz absorbida y la incidente).

Si miramos el gráfico, vemos que en la región de longitud de onda roja la reflectancia es alta, pero en otras regiones de longitud de onda la reflectancia es baja. De esta manera, al tomar una medición con un espectrofotómetro y mostrar los resultados en un gráfico espectral, podemos ver la naturaleza del color de la manzana. Cada uno de los múltiples sensores de un espectrofotómetro mide la luz en una región de longitud de onda estrictamente definida del rango de longitud de onda de la luz visible. Debido a esto, el espectrofotómetro puede medir diferencias en los elementos de color que no son perceptibles para el ojo humano (Konica Minolta, *Precise Color Communication*, 2007).

Esta teoría tricromática con sus valores triestímulo X, Y, Z, ejemplificada hasta el momento para objetos sólidos (los ejemplos de la manzana, pero que bien podría ser un textil, etc.) también es aplicable a líquidos. Para este caso se siguen los métodos estándar 2120D o 2120E de los *Standard methods for the examination of water and wastewater*.

En estos métodos los valores triestímulo de una muestra se determinan adoptando un procedimiento "abreviado" (del inglés *a short-cut method*) denominado "**método de ordenadas seleccionadas**", para reducir los datos espectrofotométricos. Otro procedimiento equivalente es el "**método de ordenadas ponderadas**" (Nimeroff, 1968; Prasad et al., 1996).

En el método de ordenadas ponderadas se hace una suma de los valores de $E(\lambda)T(\lambda) \bar{x}_\lambda$, $E(\lambda)T(\lambda) \bar{y}_\lambda$, $E(\lambda)T(\lambda) \bar{z}_\lambda$ a longitudes de onda igualmente espaciadas en toda la región visible, es decir, $\Delta\lambda$ es constante. Sin embargo, en el método de ordenadas seleccionadas, los intervalos de longitud de onda son desiguales y se eligen para dar valores constantes de $E(\lambda)x\Delta\lambda$, $E(\lambda)y\Delta\lambda$, $E(\lambda)z\Delta\lambda$. El proceso de integración en este procedimiento se efectúa haciendo una suma de valores de transmitancia en longitudes de onda medianas de cada uno de estos intervalos de longitud de onda. Las tres sumas se multiplican por factores que son proporcionales a las constantes, $E(\lambda)x\Delta\lambda$, $E(\lambda)y\Delta\lambda$, $E(\lambda)z\Delta\lambda$. Los valores de las longitudes de onda a las que se miden los valores de transmitancia se conocen como **ordenadas seleccionadas**. Hardy (1936) ha descrito el modo de cálculo utilizando los métodos de ordenadas seleccionadas 100, 30 y 10. Los valores de las ordenadas (longitudes de onda medianas) para los tres iluminantes estándar A, B y C están tabulados. Además, se mencionan los valores de los factores utilizados para multiplicar la suma de los valores de transmitancia para obtener los valores triestímulo. El método de ordenadas seleccionadas reduce el proceso de determinación de los valores de triestímulo a la mera suma del valor de transmitancia, mientras que el método de ordenadas ponderadas implica muchas multiplicaciones seguidas de suma (Prasad et al., 1996).

6.4 Método 2120D: Método espectrofotométrico de longitud de onda múltiple

Principio

En el método espectrofotométrico se determina el porcentaje de luz triestímulo transmitida por la solución filtrada y los valores de transmitancia se convierten luego en coeficientes tricromáticos y valores característicos de color. El color de una muestra filtrada se expresa en términos que describen la sensación que se produce al ver la muestra. El tono (rojo, verde, amarillo, etc.) se designa con el término "longitud de onda dominante", el grado de brillo con "luminancia" y la saturación (pálido, pastel, etc.) con "pureza" (Baird & Bridgewater, 2017).

Aplicación

Este método es aplicable a aguas potables y superficiales y a aguas residuales domésticas e industriales (Baird & Bridgewater, 2017).

Interferencias

Espectrofotométricamente la interferencia principal proviene de la presencia de partículas coloidales y en suspensión que absorben o dispersan la luz (Baird & Bridgewater, 2017).

Procedimiento

En cuanto a la preparación de muestras, se toman dos muestras de 50 ml y se dejan aclimatar a temperatura ambiente. Una muestra se utiliza con el pH original; a la otra se le ajusta el pH a 7,0 usando ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de sodio (NaOH) en concentraciones tales que el cambio de volumen resultante no exceda el 3%. Es necesario un pH estándar debido a la variación de color con el pH. Al igual que con los otros métodos ya descritos, se filtran las muestras antes de la determinación del color, para eliminar las partículas en suspensión (Baird & Bridgewater, 2017).

Anexo II: Métodos de medición del color

Se prende el espectrofotómetro y se deja calentar de acuerdo con las instrucciones del fabricante (para que entre en régimen). Se limpian rigurosamente las celdas de absorción de 1 cm y se enjuagan dos veces con muestra filtrada antes de llenarla con muestra para la determinación de transmitancia.

Se calibra el 100% de transmitancia con el blanco de agua destilada y se realizan todas las determinaciones con una banda espectral estrecha (10nm o menos). Luego se determinan los valores de transmitancia (en porcentaje) para cada valor de longitud de onda visible presentado en la **Tabla 2120:I**, utilizando las 10 ordenadas marcadas con un asterisco para un trabajo relativamente preciso y las 30 ordenadas para una mayor precisión.

Para los cálculos, se tabulan los valores de transmitancia obtenidos correspondientes a las longitudes de onda que se muestran en las columnas X, Y y Z de la **Tabla 2120:I**. Luego, se suman los valores de transmitancia de cada columna y se multiplican los totales por los factores apropiados (para 10 o 30 ordenadas) que se muestran en la parte inferior de la tabla, para obtener los valores de triestímulo X, Y y Z. El valor de triestímulo Y es el porcentaje de luminancia.

Una vez obtenidos los valores X, Y, Z se calculan las coordenadas de cromaticidad x , y con las ecuaciones A27 y A28. El punto (x, y) se ubica en uno de los diagramas de cromaticidad de la **Figura 2120:1** y se determina la longitud de onda dominante (en nanómetros) y la pureza (en porcentaje) directamente del diagrama.

A partir del valor de la longitud de onda dominante se determina el tono del color, de acuerdo con los rangos de la **Tabla 2120:II** (Baird & Bridgewater, 2017).

Tabla 2120:I: Ordenadas seleccionadas para determinaciones de color espectrofotométricas de muestras bajo el iluminante estándar C (adaptado de Baird & Bridgewater, 2017; Nimeroff, 1968).

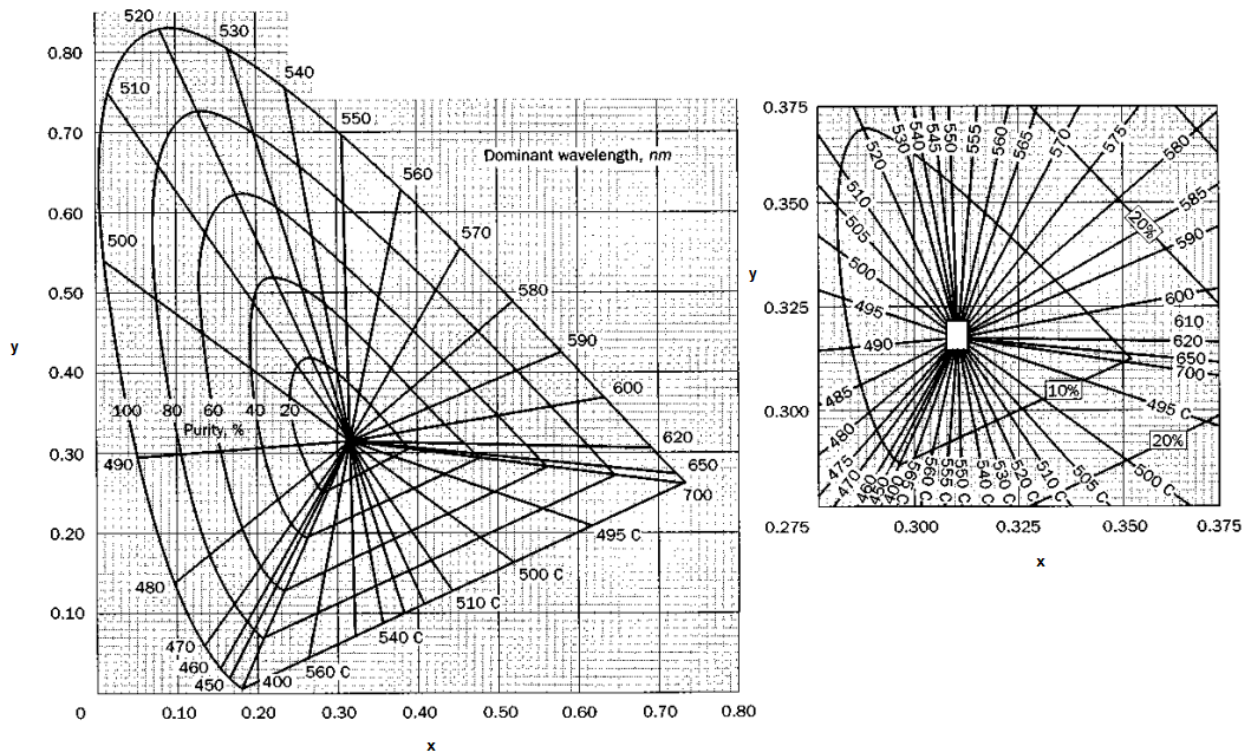
Nº de ordenada	X	Y	Z
	Longitud de onda nm		
1	424.4	465.9	414.1
2	435.5*	489.5*	422.2*
3	443.9	500.4	426.3
4	452.1	508.7	429.4
5*	461.2*	515.2*	432.0*
6	474.0	520.6	434.3
7	531.2	525.4	436.5
8*	544.3*	529.8*	438.6*
9	552.4	533.9	440.6
10	558.7	537.7	442.5
11*	564.1*	541.4*	444.41
12	568.9	544.9	446.3
13	573.2	548.4	448.2
14*	577.4*	551.8*	450.1
15	581.3	555.1	452.1
16	585.0	558.5	454.0
17*	588.7*	561.9*	455.9*
18	592.4	565.3	457.9
19	596.0	568.9	459.9
20*	599.6*	572.5*	462.0*
21	603.3	576.4	464.1
22	607.0	580.4	466.3
23*	610.9*	584.8*	468.7*
24	615.0	589.6	471.4
25	619.4	594.8	474.3
26*	624.2*	600.8*	477.7*
27	629.8	607.7	481.8
28	636.6	616.1	487.2
29*	645.9*	627.3*	495.2*
30	663.0	647.4	511.2
Factores cuando se usan las 30 ordenadas			
	0.032 69	0.033 33	0.039 38
Factores cuando se usan las 10 ordenadas seleccionadas			
	0.098 06	0.100 00	0.118 14

Tabla 2120:II: Tono de color para el rango de longitud de onda dominante (adaptado de Baird & Bridgewater, 2017).

Rango de longitud de onda <i>nm</i>	Tono (<i>Hue</i>)
400–465	Violeta
465–482	Azul
482–497	Azul-verde
497–530	Verde
530–575	Amarillo verdoso
575–580	Amarillo
580–587	Naranja amarillento
587–598	Naranja
598–620	Naranja-rojo
620–700	Rojo
400–530c*	Azul-violeta
530c–700*	Rojo-violeta

El resultado de las características del color (a pH 7,0 y al pH original) se expresa entonces en términos de longitud de onda dominante (nanómetros, a la unidad más cercana), tono (por ejemplo, azul, azul verdoso, etc.), luminancia (porcentaje, a la décima más cercana) y pureza (porcentaje, a la unidad más cercana). Además, se informa el tipo de instrumento (es decir, espectrofotómetro), el número de ordenadas seleccionadas (10 o 30) y el ancho de banda espectral (nanómetros) utilizado (Baird & Bridgewater, 2017).

Figura 2120:1: Diagramas de cromaticidad (x,y) (Baird & Bridgewater, 2017).



7. Bibliografía

- “Glossary”. The Brownfields and Land Revitalization Technology Support Center (2008). Recuperado de: [Glossary | Publications and Other Information | BTSC \(archive.org\)](#)
- 360iResearch: Market Research Reports & Consulting Services. Recuperado de: <https://www.360iresearch.com> (Accedido el 7/9/20).
- Abidi, Nejib, et al. (2015). Treatment of dye-containing effluent by natural clay. *Journal of cleaner production*, 86, 432-440.
- Abraham, C. (2016). A Beginner’s Guide to (CIE) Colorimetry. Recuperado de: [A Beginner’s Guide to \(CIE\) Colorimetry | by Chandler Abraham | Color and Imaging | Medium](#)
- Aguilera, J. F. (1989). Aprovechamiento de subproductos agroindustriales en la alimentación de rumiantes. *Prod Anim*, 9(4), 253-267.
- Agulhon, P., Robitzer, M., David, L., & Quignard, F. (2012). Structural regime identification in ionotropic alginate gels: influence of the cation nature and alginate structure. *Biomacromolecules*, 13(1), 215-220.
- Ahmed, M. J., Hameed, B. H., & Hummadi, E. H. (2020). Review on recent progress in chitosan/chitin-carbonaceous material composites for the adsorption of water pollutants. *Carbohydrate Polymers*, 116690.
- Ahmed, S., & Ikram, S. (Eds.). (2017). *Chitosan: derivatives, composites and applications*. John Wiley & Sons.
- Ajila, C. M., Brar, S. K., Verma, M., Tyagi, R. D., Godbout, S., & Valéro, J. R. (2012). Bio-processing of agro-byproducts to animal feed. *Critical reviews in biotechnology*, 32(4), 382-400.
- Alba, K., Sagis, L. M. C., & Kontogiorgos, V. (2016). Engineering of acidic O/W emulsions with pectin. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 145, 301-308.
- Alconada Magliano, M. M., Garbi, M., & Martínez, S. B. (2018). Producción intensiva flori-hortícola sustentable en el Gran La Plata. Proyecto de Extensión, Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, UNLP.
- Al-Qaessi, F. A. H. (2010). Production of activated carbon from date stones by using zinc chloride. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 32(10), 917-930.
- Amirza, M. A. R., Adib, M. M. R., & Hamdan, R. (2017). Application of agricultural wastes activated carbon for dye removal—an overview. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 103, p. 06013). EDP Sciences.
- Ankerfors, C. (2012). *Polyelectrolyte complexes: Preparation, characterization, and use for control of wet and dry adhesion between surfaces* (Doctoral dissertation, KTH Royal Institute of Technology).
- Annadurai, G., Ling, L., Lee, J.F. (2008). Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *J. Hazard. Mater.* 152 (1), 337-346.
- Ao, W., Fu, J., Mao, X., Kang, Q., Ran, C., Liu, Y., ... & Dai, J. (2018). Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92, 958-979.
- Appelo, C. A. J., & Postma, D. J. (2005). *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A. Balkema Publishers.
- Aranaz, I., Mengíbar, M., Harris, R., Paños, I., Miralles, B., Acosta, N., ... & Heras, Á. (2009). Functional characterization of chitin and chitosan. *Current chemical biology*, 3(2), 203-230.
- Arenas Ramirez, M. A. D. P. (2016). Determinación de los parámetros tecnológicos para la obtención de alginato de sodio a partir de aracanto (*Lessonia Nigrescens*). Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa; Facultad de Ciencias Biológicas, Escuela Profesional de Ingeniería pesquera.
- Atkins, P. W., & De Paula, J. (2008). *Atkins química física* (No. 544 ATK). Editorial Médica Panamericana.
- Attallah, O. A., & Mamdouh, W. (2021). Development and optimization of pectin/chitosan magnetic sponge for efficient cationic dyes removal using Box–Behnken design. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18(1), 131-140.

- Auta, M., & Hameed, B. H. (2013). Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 105, 199-206.
- Avendaño-Romero, G., López-Malo, A., & Paolu, E. (2013). Propiedades del alginato y aplicaciones en alimentos. *Temas selectos de Ingeniería de Alimentos*, 7(1), 87-96.
- Ayarza León, J. L. (2015). Extracción y caracterización del alginato de sodio procedente del alga parda *Macrocystis* sp. (Tesis de grado). Pontificia Universidad católica del Perú; Facultad de Ciencias e Ingeniería.
- Bafana, A., Devi, S. S., & Chakrabarti, T. (2011). Azo dyes: past, present and the future. *Environmental Reviews*, 19(NA), 350-371.
- Baird, R., & Bridgewater, L. (2017). Standard methods for the examination of water and wastewater. 23rd edition. Washington, D.C.: American Public Health Association.
- Bamfield, P. (2018). Chromic phenomena: technological applications of colour chemistry. Royal Society of Chemistry.
- Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). *Activated carbon adsorption*. CRC press.
- Barrios-Ziolo, L. F., Gaviria-Restrepo, L. F., Agudelo, E. A., & Gallo, S. A. C. (2015). Tecnologías para la remoción de colorantes y pigmentos presentes en aguas residuales. *Dyna*, 82(191), 118-126.
- Basanta, M. F. (2013). *Estudio químico y funcional de pectinas y glicanos entrecruzantes de paredes celulares de prunoideas* (Doctoral dissertation, Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales).
- BAuA (2020). Summaries of the TRGS 600 - 619, which are dealing with restrictions on use, substitutes and substitution of processes or technology. Alemania: Committee on Hazardous Substances – AGS management - BAuA. Recuperado de: https://www.baua.de/EN/Service/Legislative-texts-and-technical-rules/Rules/TRGS/pdf/TRGS-600-619-Summaries.pdf?__blob=publicationFile&v=3
- Bayramoglu, M., Kobya, M., Can, O. T., & Sozbir, M. (2004). Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Separation and Purification Technology*, 37(2), 117-125.
- Beltran, F. J. (2003). *Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems*. crc Press.
- Benkhaya, S., Mrabet, S., & El Harfi, A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 107891.
- Bernstein, J. (2020). *Polymorphism in Molecular Crystals 2e* (Vol. 30). International Union of Crystal.
- BfGA (2020). Normas técnicas para sustancias peligrosas (TRGS). Munich, Alemania: BfGA GmbH. Recuperado de: <https://www.bfga.de/arbeitschutz-lexikon-von-a-bis-z/fachbegriffe-s-u/trgs-fachbegriff/#:~:text=Die%20Technischen%20Regeln%20f%C3%BCr%20Gefahrstoffe,hinsichtlich%20Inverkehrbringen%20und%20Umgang%20wieder>.
- Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., & Sillanpää, M. (2013). An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, 219, 499-511.
- Biedma González, M. (2019). Discriminación visual del color. (Tesis de grado). Universidad de Sevilla.
- Blanca, B. H., Azucena, T. D. Y., & Adriana, L. T. (2008). Utilización de residuos agroindustriales. *Revista sistemas ambientales*, 2(1), 44-50.
- Bolto, B., & Gregory, J. (2007). Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water research*, 41(11), 2301-2324.
- Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., & Reynel-Ávila, H. E. (Eds.). (2017). *Adsorption processes for water treatment and purification*. Berlin: Springer International Publishing.
- Bottani, E. J., & Tascón, J. M. (Eds.). (2011). *Adsorption by carbons*. Elsevier.
- Bravo Gallardo, M. A. (2015). Coagulantes y floculantes naturales usados en la reducción de turbidez, sólidos suspendidos, colorantes y metales pesados en aguas residuales (Tesis de grado). Universidad Distrital Francisco José de Caldas.

- Brião, G. V., Jahn, S. L., Foletto, E. L., & Dotto, G. L. (2018). Highly efficient and reusable mesoporous zeolite synthesized from a biopolymer for cationic dyes adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 556, 43-50.
- Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (2013). *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press.
- Bujdud Pérez, J.M. (1999). "Medición Práctica del Color". (Tesis de maestría). Universidad de Guanajuato.
- Bulacio Gil, N. M. (2018). Mecanismos involucrados en la biodecoloración de efluentes con levaduras del género *Trichosporon* (Tesis doctoral). Universidad Nacional de Tucumán.
- Cabarcas, E., Guerra, A., & Henao, C. (2012). *Extracción y caracterización de pectina a partir de cáscaras de plátano para desarrollar un diseño general del proceso de producción* (Tesis de grado). Universidad de Cartagena.
- Calabrano, P., Duarte, R., & Eduardo, V. (2014). PECTINA:" QUÍMICA, FUENTES, PROCESO DE EXTRACCIÓN, GELIFICACIÓN Y SU USO EN LA ELABORACIÓN DE MERMELADAS O JALEAS Y OTRAS APLICACIONES. *Temuco, Chile*. Universidad de la Frontera.
- Caldera Villalobos, M. (2019). Síntesis de polielectrolitos mediante modificación química de polímeros naturales y sintéticos (Tesis doctoral). Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- Carlos González (2015). Recuperado de: [Monocotiledóneas y Dicotiledóneas \(uba.ar\)](http://uba.ar)
- Carneiro, P. A., Umbuzeiro, G. A., Oliveira, D. P., & Zanoni, M. V. B. (2010). Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. *Journal of hazardous materials*, 174(1-3), 694-699.
- Carreño, D. C. O., & Restrepo, A. M. (2010). Consorcios microbianos: una metáfora biológica aplicada a la asociatividad empresarial en cadenas productivas agropecuarias. *Revista Facultad de Ciencias Económicas*, 18(2), 55-74.
- Carretero León, M. I., & Pozo Rodríguez, M. (2007). *Mineralogía aplicada. Salud y medio ambiente: salud y medio ambiente*. Editorial Paraninfo.
- Casassa, F., & Sari, S. (2006). Aplicación del sistema Cie-Lab a los vinos tintos. Correlación con algunos parámetros tradicionales. *Revista de Enología*, (5/8).
- Çeçen, F., & Aktas, Ö. (2011). *Activated carbon for water and wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatment*. John Wiley & Sons.
- Chakraborty, J. N. (Ed.). (2015). *Fundamentals and practices in colouration of textiles*. CRC Press.
- Chamorro Domínguez, G. (2019). Extracción y caracterización de pectinas de piel de lima y su uso como estabilizante de emulsiones de aceite en agua (Trabajo de fin de grado). Universitat de les Illes Balears (UIB).
- Chasquibol-Silva, N., Arroyo-Benites, E., & Morales-Gomero, J. C. (2008). Extracción y caracterización de pectinas obtenidas a partir de frutos de la biodiversidad peruana. *Ingeniería Industrial*, (026), 175-199.
- Chiou, M.S., Ho, P.Y., Li, H.Y. (2004). Adsorption of anionic dye in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes Pigments* 60, 69-84.
- Christie, R. (2014). *Colour chemistry*. Royal Society of Chemistry.
- Christie, R. M. (2007). *Environmental aspects of textile dyeing*. Elsevier.
- Clark, M. (Ed.). (2011). *Handbook of textile and industrial dyeing: principles, processes and types of dyes*. Elsevier.
- Correa, C. R., & Kruse, A. (2018). Biobased functional carbon materials: production, characterization, and applications—a review. *Materials*, 11(9), 1568.
- Cortés, F. B. (2009). Adsorción de Agua en Materiales compuestos y en Zeolita (Tesis doctoral). *Universidad Nacional de Colombia*.

- Crini, G., Gimbert, F., Robert, C., Martel, B., Adam, O., Crini, N.M., Giorgi, F., Badot, P. (2008a). The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: Batch studies. *J. Hazard. Mater.* 153 (1, 2), 96-106.
- Crispín, P. L. M., Caro, R. R., & Ochoa, M. D. V. (2012, March). Pectina: Usos Farmacéuticos y Aplicaciones Terapéuticas. In *Anales de la Real Academia Nacional de Farmacia* (Vol. 78, No. 1).
- Curso Físicoquímica CIBEX UNLP (2016). Trabajo Práctico: “Adsorción de Negro de Amido sobre Carbón Activado”.
- Curso Métodos de Separación I (2019), UNLP.
- Curso Química Analítica Instrumental (2017), UNLP.
- Curso Química Analítica Instrumental (septiembre 2020), Trabajo Práctico N° 5: Colorimetría Visual. UNLP.
- da Silva, M. E. R., Firmino, P. I. M., de Sousa, M. R., & dos Santos, A. B. (2012). Sequential anaerobic/aerobic treatment of dye-containing wastewaters: colour and COD removals, and ecotoxicity tests. *Applied biochemistry and biotechnology*, 166(4), 1057-1069.
- da Silva, P. M. M., Camparotto, N. G., de Figueiredo Neves, T., Lira, K. T. G., Mastelaro, V. R., Picone, C. S. F., & Prediger, P. (2020). Effective removal of basic dye onto sustainable chitosan beads: Batch and fixed-bed column adsorption, beads stability and mechanism. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 18, 100348.
- Dai, M. (1994). The effect of zeta potential of activated carbon on the adsorption of dyes from aqueous solution: I. The adsorption of cationic dyes: methyl green and methyl violet. *Journal of Colloid and Interface Science*, 164(1), 223-228.
- Dai, M. (1998). Mechanism of adsorption for dyes on activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 198(1), 6-10.
- Dalvand, A., Gholami, M., Joneidi, A., & Mahmoodi, N. M. (2011). Dye removal, energy consumption and operating cost of electrocoagulation of textile wastewater as a clean process. *Clean–Soil, Air, Water*, 39(7), 665-672.
- Daneshvar, N., Aber, S., & Hosseinzadeh, F. (2008). Study of Cl acid orange 7 removal in contaminated water by photo oxidation processes. *Global NEST Journal*, 10(1), 16-23.
- Danish, M., & Ahmad, T. (2018). A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 87, 1-21.
- de Haan A., & Bosch H. (2013). *Industrial Separation Processes*, Walter de Gruyter GmbH.
- de Haan, A. B., Burak Eral, H., & Schuur, B. (2020). *Industrial separation processes (2nd Edition)*. De Gruyter.
- De Robertis, S., Bonferoni, M. C., Elviri, L., Sandri, G., Caramella, C., & Bettini, R. (2015). Advances in oral controlled drug delivery: the role of drug–polymer and interpolymer non-covalent interactions. *Expert opinion on drug delivery*, 12(3), 441-453.
- Decreto 2009/60; Recuperado de: <https://normas.gba.gob.ar/documentos/VNR58IHM.html>
- Demers, P., & Teschke, K. (2012). *Industria de la madera*. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT). Recuperado de: [Capítulo+71+Industria+de+la+madera \(insst.es\)](http://www.insst.es)
- Deng, Y. (2009). Advanced oxidation processes (AOPs) for reduction of organic pollutants in landfill leachate: a review. *International Journal of Environment and Waste Management*, 4(3-4), 366-384.
- Dima, J. B., Sequeiros, C., & Zartizky, N. (2017). Chapter 3: “Chitosan from Marine Crustaceans: Production, Characterization and Applications”. In *Biological activities and application of marine polysaccharides* (pp. 39-56), Emad Shalaby (Ed.), ISBN: 978-953-51-2860-1. InTech, Croatia.
- Dima, Jimena Bernadette; Zartizky, Noemi Elisabet (2019). Quitosano obtenido de desechos de la industria pesquera y su aplicación como adsorbente de metales pesados. *Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*; 14; 83-108.

- Dos Santos, M., & Maier, M. (2008). La química y color en los textiles. *Universidad de Buenos Aires. Argentina, Buenos Aires*, 28.
- Dranca, F., & Oroian, M. (2018). Extraction, purification and characterization of pectin from alternative sources with potential technological applications. *Food Research International*, 113, 327-350.
- Echávarri Granado, J.F. Capítulo 3: La medida psicofísica del color. Universidad de la Rioja. Última modificación octubre 2020. Recuperado de: [Capítulo 3 \(unirioja.es\)](#)
- Eduardo Misirlan (2019). Análisis del complejo foresto industrial maderero en Argentina. Documentos de Economía Regional y Sectorial. Julio 2019, Número 66, ISSN: 2618-494X. Escuela de Economía y Negocios, Universidad Nacional de San Martín. Recuperado de: [Industria foresto industrial maderera N°66.pdf \(unsam.edu.ar\)](#)
- Ege, S. (2018). *Química Orgánica Estructura química y Reactividad Tomo II*. Reverté.
- El color: fundamentos y aplicaciones (2013). Grupo de Color y Calidad de Alimentos. Universidad de Sevilla. Recuperado de: [Colorimetría triestímulo \(texto\) \(slideshare.net\)](#)
- Estructuras moleculares del Azul Ácido 29 y Azul de Metileno. Recuperado de: [Acid Blue 29 | C22H14N6Na2O9S2 - PubChem \(nih.gov\)](#); [Methylene blue | C16H18ClN3S - PubChem \(nih.gov\)](#).
- Etchegoyen, M. A., Marino, D. J. G., & Capparelli, A. L. (2020). Tópicos de Química y Físicoquímica Ambiental. *Libros de Cátedra*.
- Faust, S. D., & Aly, O. M. (1998). *Chemistry of Water Treatment*. CRC Press.
- FIBRE2FASHION, Digital Textile Printer Supplier, Model - YD-T1804SG. Recuperado de: [Digital Textile Printer Suppliers - Wholesale Manufacturers and Suppliers For Digital Textile Printer - Fibre2Fashion](#)
- Funami, T., Fang, Y., Noda, S., Ishihara, S., Nakauma, M., Draget, K. I., ... & Phillips, G. O. (2009). Rheological properties of sodium alginate in an aqueous system during gelation in relation to supermolecular structures and Ca²⁺ binding. *Food Hydrocolloids*, 23(7), 1746-1755.
- Gallardo, A. M. S. M. (2007). El valor de los alimentos. Recuperado de: [INTA Rafaela - El Valor de los Alimentos](#)
- Gallardo, A. M. S. M. (2018). Ganadería de Precisión: Uso de subproductos de la agroindustria. *Sitio Argentino de Producción Animal. Disponible en línea en: http://www.produccion-animal.com.ar/(Acceso 11.02.18)*, 6-8.
- Garay, M. B., & Gómez, O. T. (2016). Remoción de colorantes de efluente sintético de industria textil aplicando tecnología avanzada. *Industrial data*, 19(2), 91-95.
- García Carmona, Ó. (2019). Estudio de la influencia de los diferentes parámetros involucrados en la microencapsulación mediante coacervación compleja (Tesis doctoral). Universitat Politècnica de Catalunya.
- Garg, D., Majumder, C. B., Kumar, S., & Sarkar, B. (2019). Removal of Direct Blue-86 dye from aqueous solution using alginate encapsulated activated carbon (PnsAC-alginate) prepared from waste peanut shell. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103365.
- Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*, 47(3), 755-765.
- Giraldo, J. (2015). Propiedades, obtención, caracterización y aplicaciones del quitosano. *Universidad de Concepción*.
- Gómez, N., Sierra, M. V., Cortelezzi, A., & Capítulo, A. R. (2008). Effects of discharges from the textile industry on the biotic integrity of benthic assemblages. *Ecotoxicology and environmental safety*, 69(3), 472-479.
- Goncharuk, V. V., Malyarenko, V. V., & Yaremenko, V. A. (2008). Use of ultrasound in water treatment. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 30(3), 137-150.
- González-García, P. (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 1393-1414.

- González-Labrada, K., Quesada-Peñate, I., Julcour-Lebigue, C., Delmas, H., González, G. C., & Jáuregui-Haza, U. J. (2010). El empleo del ultrasonido en el tratamiento de aguas residuales. *Revista CENIC. Ciencias Químicas*, 41, 1-11.
- Guibal, E., & Roussy, J. (2007). Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer (Chitosan). *Reactive and functional polymers*, 67(1), 33-42.
- Gupta, V. K., & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313–2342.
- Gürses, A., Acikyildiz, M., Gunes, K., & Gurses, M. S. (2016). *Dyes and Pigments: SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability*. Springer.
- Hai, F. I., Yamamoto, K., & Fukushi, K. (2007). Hybrid treatment systems for dye wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37(4), 315-377.
- Hao, O. J., Kim, H., & Chiang, P. C. (2000). Decolorization of wastewater. *Critical reviews in environmental science and technology*, 30(4), 449-505.
- Harrache, Z., Abbas, M., Aksil, T., & Trari, M. (2019). Thermodynamic and kinetics studies on adsorption of Indigo Carmine from aqueous solution by activated carbon. *Microchemical Journal*, 144, 180-189.
- Harris, P. J., Liu, Z., & Suenaga, K. (2008). Imaging the atomic structure of activated carbon. *Journal of physics: Condensed matter*, 20(36), 362201.
- Harris, R. K. (2017). Polymorphism Studied by Solid-State NMR. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 709–717.
- Hasan, M., Ahmad, A.L., Hameed, B.H. (2008). Adsorption of reactive dye onto crosslinked chitosan/oil palm ash composite beads. *Chem. Eng. J.* 136 (2, 3), 164-172.
- Hasanbeigi, A. & Price, L. (2015). A technical review of emerging technologies for energy and water efficiency and pollution reduction in the textile industry. *Journal of Cleaner Production*, 95, 30-44.
- Hassaan, M. A. & El Nemr, A. (2017). Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review. *American Journal of Environmental Science and Engineering*; 1(3): 64-67.
- Hassan, A. F., Abdel-Mohsen, A. M., & Fouda, M. M. (2014). Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. *Carbohydrate polymers*, 102, 192-198.
- Hastuti, B., Afifah, S. N., Mulyani, B., & Susilowati, E. (2020, July). Adsorption of Methylene Blue Dyes Using Pectin Membrane. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1503, No. 1, p. 012031). IOP Publishing.
- Haug, R. (2018). *The practical handbook of compost engineering*. Routledge.
- Hernández-Carmona, G., Rodríguez-Montesinos, Y. E., Arvizu-Higuera, D. L., Reyes-Tisnado, R., Murillo-Álvarez, J. I., & Muñoz-Ochoa, M. (2012). Avances tecnológicos en la producción de alginatos en México. *Ingeniería, investigación y tecnología*, 13(2), 155-168.
- Hess, M., Jones, R. G., Kahovec, J., Kitayama, T., Kratochvíl, P., Kubisa, P., ... & Wilks, E. S. (2006). Terminology of polymers containing ionizable or ionic groups and of polymers containing ions (IUPAC Recommendations 2006). *Pure and Applied Chemistry*, 78(11), 2067-2074.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Hongve, D., & Åkesson, G. (1996). Spectrophotometric determination of water colour in Hazen units. *Water Research*, 30(11), 2771-2775.
- Hu, Z. G., Zhang, J., Chan, W. L., & Szeto, Y. S. (2006). The sorption of acid dye onto chitosan nanoparticles. *Polymer*, 47(16), 5838-5842.
- Húmpola, P. D. (2013). *Estudio de la adsorción de compuestos biorrefractarios en soluciones acuosas* (Tesis doctoral). Universidad Nacional del Litoral.

- Hunger, K. (Ed.). (2007). *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. John Wiley & Sons.
- Hurtado, A., Selgas, R., & Aroca, Á. S. (2020). El alginato y sus inmensas aplicaciones industriales. *Nereis. Interdisciplinary Ibero-American Journal of Methods, Modelling and Simulation.*, (12), 137-149.
- Industrias Forestales, informe 2017, Secretaría de Agroindustria, Ministerio de Producción y Trabajo Presidencia de la Nación. Recuperado de: [170000_2017 - Industrias forestales.pdf \(magyp.gob.ar\)](https://magyp.gob.ar/170000_2017-Industrias_forestales.pdf)
- Itoh, K., Yahaba, M., Takahashi, A., Tsuruya, R., Miyazaki, S., Dairaku, M., Togashi, M., Mikami, R., & Attwood, D. (2008). In situ gelling xyloglucan/pectin formulations for oral sustained drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, 356(1-2), 95-101.
- Jaafari, J., Barzanouni, H., Mazloomi, S., Farahani, N. A. A., Sharafi, K., Soleimani, P., & Haghghat, G. A. (2020). Effective adsorptive removal of reactive dyes by magnetic chitosan nanoparticles: Kinetic, isothermal studies and response surface methodology. *International journal of biological macromolecules*, 164, 344-355.
- Javanbakht, V., & Shafiei, R. (2020). Preparation and performance of alginate/basil seed mucilage biocomposite for removal of eriochrome black T dye from aqueous solution. *International journal of biological macromolecules*, 152, 990-1001.
- Jayalakshmi, R., & Jeyanthi, J. (2019). Simultaneous removal of binary dye from textile effluent using cobalt ferrite-alginate nanocomposite: Performance and mechanism. *Microchemical Journal*, 145, 791-800.
- Jiang, W. X., Qi, J. R., Huang, Y. X., Zhang, Y., & Yang, X. Q. (2020). Emulsifying properties of high methoxyl pectins in binary systems of water-ethanol. *Carbohydrate polymers*, 229, 115420.
- Kadhom, M., Albayati, N., Alalwan, H., & Al-Furaiji, M. (2020). Removal of dyes by agricultural waste. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 16, 100259.
- Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S. Y. (2018). *Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4676–4697.
- Khatri, A., Peerzada, M. H., Mohsin, M., & White, M. (2015). A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. *Journal of Cleaner Production*, 87, 50-57.
- Kim, T.-H., Park, C., Yang, J., & Kim, S. (2004). *Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation*. *Journal of Hazardous Materials*, 112(1-2), 95–103.
- KIT (2020). Comisión del Senado de la DFG para la prueba de sustancias peligrosas (Comisión MAK). Alemania: Departamento de Química y Toxicología de los Alimentos, Karlsruhe Institute of Technology (KIT). Recuperado de: <https://lmctox.iab.kit.edu/139.php>
- Kubo, W., Konno, Y., Miyazaki, S., & Attwood, D. (2004a). In situ gelling pectin formulations for oral sustained delivery of paracetamol. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 30(6), 593-599.
- Kubo, W., Miyazaki, S., Dairaku, M., Togashi, M., Mikami, R., & Attwood, D. (2004b). Oral sustained delivery of ambroxol from in-situ gelling pectin formulations. *International Journal of Pharmaceutics*, 271(1-2), 233-240.
- Kulkarni, A. D., Vanjari, Y. H., Sancheti, K. H., Patel, H. M., Belgamwar, V. S., Surana, S. J., & Pardeshi, C. V. (2016). Polyelectrolyte complexes: mechanisms, critical experimental aspects, and applications. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 44(7), 1615-1625.
- Lavado, F. E. L. (2012). *V. La industria textil y su control de calidad. Tintorería*.
- Lazaridis, N. K., Kyzas, G. Z., Vassiliou, A. A., & Bikiaris, D. N. (2007). Chitosan derivatives as biosorbents for basic dyes. *Langmuir*, 23(14), 7634-7643.
- Levine, I. N. (2001). *Química cuántica*. Pearson educación.
- Levine, I. N. (2004). Fisicoquímica. Volumen 2, quinta edición, Editorial McGraw-Hill. *Interamericana de España, Madrid, España*.
- Levine, I. N. (2004). Fisicoquímica. Volumen I, quinta edición, Editorial McGraw-Hill. *Interamericana de España, Madrid, España*. Capítulo 13: Química de Superficies.

- Ley 5965; Recuperado de: <http://www.ada.gba.gov.ar/doc/normativa/marcojuridico/LEY5965.pdf>
- Li, M., Li, X., Wang, L., Pei, Y., An, M., Liu, J., ... & Tang, K. (2021). Highly efficient and selective removal of anionic dyes from water using a cellulose nanofibril/chitosan sponge prepared by dehydrothermal treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 105745.
- Lipatova, I. M., Makarova, L. I., & Yusova, A. A. (2018). Adsorption removal of anionic dyes from aqueous solutions by chitosan nanoparticles deposited on the fibrous carrier. *Chemosphere*, 212, 1155-1162.
- Lizardi-Mendoza, J., Monal, W. M. A., & Valencia, F. M. G. (2016). Chemical characteristics and functional properties of chitosan. En: S. Bautista-Baños, G. Romanazzi, A. Jiménez-Aparicio (Eds.), *Chitosan in the Preservation of Agricultural Commodities*, Academic Press/Elsevier, USA, 2016: pp. 3– 31.
- Lombardi, O., & Martínez González, J. C. (2012). Entre mecánica cuántica y estructuras químicas: ¿a qué refiere la química cuántica?. *Scientiae Studia*, 10(4), 649-670.
- López, H. R. (2004). Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte (Tesis doctoral). Universidad Nacional de San Luis.
- Lorenzo-Acosta, Y. (2006). Estado del arte del tratamiento de aguas por coagulación-floculación. *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, 40(2), 10-17.
- Mahamuni, N. N., & Adewuyi, Y. G. (2010). Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: a review with emphasis on cost estimation. *Ultrasonics sonochemistry*, 17(6), 990-1003.
- Mahmoud, M. E., Nabil, G. M., El-Mallah, N. M., Bassiouny, H. I., Kumar, S., & Abdel-Fattah, T. M. (2016). Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of reactive red 195 A dye from water by modified Switchgrass Biochar adsorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 37, 156-167.
- Maitra, J., & Shukla, V. K. (2014). Cross-linking in hydrogels-a review. *Am. J. Polym. Sci*, 4(2), 25-31.
- Malacara, D. (2011). *Color vision and colorimetry: theory and applications*. Bellingham, Washington. SPIE (Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers).
- Marsh, H., & Rodríguez-Reinoso, F. (2006). *Activated carbon*. Elsevier.
- Martín González, M. A. (2019). Descontaminación de aguas mediante adsorción y fotocatalisis heterogénea (Tesis doctoral). Escuela de Doctorado de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.
- Martínez Álvarez, Ó. (2011). Estado actual del aprovechamiento de subproductos de la industria pesquera mediante la obtención de productos de alto valor añadido. Recuperado de: (PDF) [Estado actual del aprovechamiento de subproductos de la industria pesquera mediante la obtención de productos de alto valor añadido \(researchgate.net\)](http://www.researchgate.net/publication/271111111_Estado_actual_del_aprovechamiento_de_subproductos_de_la_industria_pesquera_mediante_la_obtencion_de_productos_de_alto_valor_añadido)
- Martínez Pizarro, S. (2016). Design of a plant for extraction and purification of pectin (Trabajo final de grado). Universitat de Barcelona.
- Martínez Stagnaro, S. Y. (2017). *Evaluación sobre el uso de arcillas para la adsorción de colorantes utilizados en la industria textil* (Tesis Doctoral). Universidad Nacional de La Plata.
- Material didáctico de la Cátedra Experimentos Cuánticos (2015) Clase Espectroscopía UV-vis, Cátedra Experimentos Cuánticos, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Buenos Aires, Argentina. Recuperado de: http://www2.fisica.unlp.edu.ar/materias/experimentoscuanticos/TP_Cianinas/Clase1_cianinas.pdf
- Mathias-Rettig, K., & Ah-Hen, K. (2014). El color en los alimentos un criterio de calidad medible. *Agro Sur*, 42(2), 57-66.
- Mayoral, J. B., Moreno, A. C., & Martínez, E. S. M. (2014). Potencial zeta en la determinación de carga superficial de liposomas. *Latin-American Journal of Physics Education*, 8(4), 19.
- McHugh, D. J., Hernández-Carmona, G., Arvizu-Higuera, D. L., & Rodríguez-Montesinos, Y. E. (2001). Pilot plant scale extraction of alginates from *Macrocystis pyrifera* 3. Precipitation, bleaching and conversion of calcium alginate to alginic acid. *Journal of applied phycology*, 13(6), 471-479.

- McMurray, J. (2008). Química orgánica. 7ma. Edición. Cengage Learning, 669.
- Measuring Water Whiteness of Liquids Using APHA Color. AN 1001.01. HunterLab (2015)
- Mejía, A. P. R., Ruiz, Á. A., & Giraldo, L. G. (2006). La Electrocoagulación: retos y oportunidades en el tratamiento de aguas. *Producción+ limpia*, 1(2), 58-77.
- Mejia, F. (2015). Programa de Textilización-Ciencias Textiles. Recuperado de: <https://programadetextilizacion.blogspot.com/2015/02/capitulo-10-la-maquinaria-de-tintoreria.html>
- Mellinas, C., Ramos, M., Jiménez, A., & Garrigós, M. C. (2020). Recent trends in the use of pectin from agro-waste residues as a natural-based biopolymer for food packaging applications. *Materials*, 13(3), 673.
- Menéndez-Díaz, J. A., & Martín-Gullón, I. (2006). Types of carbon adsorbents and their production. In *Interface science and technology* (Vol. 7, pp. 1-47). Elsevier.
- Mirzaei-Aghsaghali, A., & Maheri-Sis, N. (2008). Nutritive value of some agro-industrial by-products for ruminants- A review. *World J. Zool*, 3(2), 40-46.
- Mitchell, G. N., & McDonald, A. T. (1991). Relationship between different methods of colour measurement in potable water. *Measurement and Control*, 24(10), 306-309.
- Mohnen, D. (2008). Pectin structure and biosynthesis. *Current opinion in plant biology*, 11(3), 266-277.
- Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R., & Cocke, D. L. (2001). Electrocoagulation (EC)—science and applications. *Journal of hazardous materials*, 84(1), 29-41.
- Morais, W. A., Fernandes, A. L. P., Dantas, T. N. C., Pereira, M. R., & Fonseca, J. L. C. (2007). Sorption studies of a model anionic dye on crosslinked chitosan. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 310(1-3), 20-31.
- Muñoz-Almagro, N. (2015). Obtención y caracterización de pectinas modificadas mediante tratamientos químicos y físicos (Trabajo fin de Máster). Universidad Autónoma de Madrid.
- Nestic, A. R., Velickovic, S. J., & Antonovic, D. G. (2014). Novel composite films based on amidated pectin for cationic dye adsorption. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 116, 620-626.
- NHMRC (2018). Fact Sheets Physical and Chemical Characteristics: Colour (True) Australian Drinking Water Guidelines 6 2011, Version 3.5 Updated August 2018, p. 521-523. National Health and Medical Research Council (NHMRC), Canberra, Australia. Recuperado de: <https://www.nhmrc.gov.au/about-us/publications/australian-drinking-water-guidelines>
- Nimeroff, I. (1968). *Colorimetry* (Vol. 104). US National Bureau of Standards.
- Noreen, A., Akram, J., Rasul, I., Mansha, A., Yaqoob, N., Iqbal, R., ... & Zia, K. M. (2017). Pectins functionalized biomaterials; a new viable approach for biomedical applications: A review. *International journal of biological macromolecules*, 101, 254-272.
- NORMA XIX SUBPRODUCTOS DE OLEAGINOSOS, Recuperado de: [NORMA XIX SUBPRODUCTOS DE OLEAGINOSOS \(Contiene las modificaciones establecidas por Resolución SAGPyA N 317/99\) - PDF Free Download \(docplayer.es\)](#)
- Novak, U., Bajić, M., Kõrge, K., Oberlintner, A., Murn, J., Lokar, K., Triler, K. V. & Likozar, B. (2019). From waste/residual marine biomass to active biopolymer-based packaging film materials for food industry applications—a review. *Physical Sciences Reviews*, 5(3).
- Osswald, T. A., & Menges, G. (2012). Materials science of polymers for engineers. 3er Edición. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, Munich, Alemania.
- Pacheco, M. T. (2019). Obtención y caracterización de compuestos bioactivos procedentes de tubérculos andinos y de subproductos de la industria agroalimentaria (Tesis doctoral). Universidad Autónoma de Madrid.
- Pantín García, V. (2011). Caracterización electrónica y estructural de superficies e intercaras mediante técnicas espectroscópicas (Tesis doctoral). Universidad Autónoma de Madrid.

- Park, S. J., & Seo, M. K. (2011). Intermolecular force. *Interface Science and Technology*, 18, 1-57.
- Pereira, M. F. R., Soares, S. F., Órfão, J. J., & Figueiredo, J. L. (2003). Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. *Carbon*, 41(4), 811-821.
- Pérez de la Cruz, F.J., Urrea Mallebrera, M. A., (2015). Curso: "Abastecimiento de Aguas" Tema 6: Coagulación y Floculación. Universidad Politécnica de Cartagena. Recuperado de: [Microsoft PowerPoint - C3 Tema 06 COAGULACIÓN Y FLOCULACIÓN \[Modo de compatibilidad\] \(upct.es\)](#)
- Pérez-Calderón, J., Santos, M. V., & Zaritzky, N. (2018). Reactive RED 195 dye removal using chitosan coacervated particles as bio-sorbent: Analysis of kinetics, equilibrium and adsorption mechanisms. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(5), 6749-6760.
- Perkowski, J., & Kos, L. (2003). Decolouration of model dyehouse wastewater with advanced oxidation processes. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 11(3), 67-71.
- Pesok, J.C. (2017). El color, su percepción y su medición. Recuperado de: [\(1\) \(PDF\) El Color. Su percepción y su medición | Juan Carlos Pesok - Academia.edu](#)
- Petruccioli, M., Raviv, M., Di Silvestro, R., & Dinelli, G. (2011). Agriculture and Agro-Industrial Wastes, Byproducts, and Wastewaters: Origin, Characteristics, and Potential in Bio-Based-Compounds Production.
- Pinedo Flores, A. V. (2016). Preparación y caracterización de un material compuesto a base de carbón activado y armazones metal orgánicos aplicados en la adsorción de dimetilamina (Tesis de Magíster). Pontificia Universidad Católica del Perú.
- Piña J., & Bucalá V. (2013). Procesamiento de sólidos, Capítulo 3: Sistema de partículas. Recuperado de: [Microsoft Word - Capítulo 3.doc \(criba.edu.ar\)](#).
- Plaza Recobert, M. (2015). Carbón activado: evaluación de nuevos precursores y del proceso de activación con dióxido de carbono (Tesis doctoral). Universidad de Alicante.
- Poggi-Varaldo, H. M., Rinderknecht-Seijas, N., & Caffarel-Méndez, S. (2002). Irreversibilidad en el comportamiento adsorptivo-desorptivo de contaminantes en suelos y sedimentos: evaluación cuantitativa por medio de un coeficiente de histéresis diferencial. *Interciencia*, 27(4), 191-194.
- Pouloupoulos, S. G., & Inglezakis, V. J. (2006). *Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications*. Elsevier.
- Prasad, K. K., Raheem, S., Vijayalekshmi, P., & Sastri, C. K. (1996). Basic aspects and applications of tristimulus colorimetry. *Talanta*, 43(8), 1187-1206.
- Precise Color Communication. Color Control from Perception to Instrumentation. Konica Minolta (2007). Recuperado de: [color_communication.pdf \(konicaminolta.com\)](#)
- Principios de la Gestión del Color. Color y medición del color: una introducción al mundo de la colorimetría (2019). Capítulo 9-10. Datacolor. Recuperado de: [ES-Colorimetric_Book-3_Chapter-9-10.pdf \(datacolorchina.cn\)](#)
- Priya, E. S., & Selvan, P. S. (2017). Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*)—An efficient and economic adsorbent for textile effluent treatment—A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3548-S3558.
- QuantumFracture: Entendiendo el Experimento de la Doble Rendija (2017). Recuperado de: <https://www.youtube.com/watch?v=r2v1r2LyUnw>
- Raval, N. P., Mukherjee, S., Shah, N. K., Gikas, P., & Kumar, M. (2021). Hexametaphosphate cross-linked chitosan beads for the eco-efficient removal of organic dyes: Tackling water quality. *Journal of Environmental Management*, 280, 111680.
- Ravindran, R., Hassan, S. S., Williams, G. A., & Jaiswal, A. K. (2018). A review on bioconversion of agro-industrial wastes to industrially important enzymes. *Bioengineering*, 5(4), 93.
- Rayner-Canham, G., & Escalona García, R. L. (2000). *Química inorgánica descriptiva*, 2da. Edición. Pearson Educación.

- Rayner-Canham, G., & Overton, T. (2014). *Descriptive inorganic chemistry*. Macmillan.
- Renault, F., Sancey, B., Badot, P. M., & Crini, G. (2009). Chitosan for coagulation/flocculation processes—An eco-friendly approach. *European Polymer Journal*, 45(5), 1337-1348.
- Res 336/03; Recuperado de: <http://www.ada.gba.gov.ar/sites/default/files/2019-04/Resoluci%C3%B3n%20336-03%20ADA%20parametros%20de%20descarga%20adminisble.pdf>
- Res 51/20; Recuperado de: <http://www.irrigacion.gov.ar/digesto/Resol%20N51-20%20HTA.pdf>
- Res 52/20; Recuperado de: <http://www.irrigacion.gov.ar/digesto/Resol%20N52-20%20HTA.pdf>
- Res 778/96; Recuperado de: <http://www.irrigacion.gov.ar/digesto/RyF%20Reso.%20778-96%20HTA.pdf>
- Reza, M. S., Yun, C. S., Afroze, S., Radenahmad, N., Bakar, M. S. A., Saidur, R., ... & Azad, A. K. (2020). Preparation of activated carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review. *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*, 27(1), 208-238.
- Rezzadori, K., Benedetti, S., & Amante, E. R. (2012). Proposals for the residues recovery: orange waste as raw material for new products. *Food and bioproducts processing*, 90(4), 606-614.
- Rhome, M. (2000). *U.S. Patent No. 6,095,628*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Ríos Donato, N., Marmolejo, R. D. J. C., Lemus, R. C. G., Aquino, A. B., Gaytán, B. G., & Mijares, E. M. (2013). Eliminación de colorantes de disoluciones acuosas utilizando sulfato de quitosano. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 14(5), 257-263.
- Rivero Sandra (2012). Estudio y aplicación de películas activas a base de quitosano (Tesis doctoral). Universidad Nacional de La Plata.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, 77(3), 247-255.
- Roderick McDonald (Editor) (1997). *Colour Physics for Industry* (Second Edition). Society of Dyers and Colourists.
- Rosales Soro, M. D. M. (2018). Procesos de biodecoloración de efluentes coloreados simulados y reales (Tesis doctoral). Universidad Nacional de Tucumán.
- Ruthven, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons.
- Sadh, P. K., Duhan, S., & Duhan, J. S. (2018). Agro-industrial wastes and their utilization using solid state fermentation: a review. *Bioresources and Bioprocessing*, 5(1), 1-15.
- Saha, P., & Chowdhury, S. (2011). Insight into adsorption thermodynamics. *Thermodynamics*, 16, 349-364.
- Sakkayawong, N., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W. (2005). Adsorption mechanism of synthetic reactive dyewastewater by chitosan. *J. Colloid Interface Sci.* 286, 36-42.
- Salvador, F., Martin-Sanchez, N., Sanchez-Hernandez, R., Sanchez-Montero, M. J., & Izquierdo, C. (2015a). Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I: thermal regeneration. *Microporous and Mesoporous Materials*, 202, 259-276.
- Salvador, F., Martin-Sanchez, N., Sanchez-Hernandez, R., Sanchez-Montero, M. J., & Izquierdo, C. (2015b). Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: chemical, microbiological and vacuum regeneration. *Microporous and Mesoporous Materials*, 202, 277-296.
- Samsami, S., Mohamadi, M., Sarrafzadeh, M. H., Rene, E. R., & Firoozbahr, M. (2020). Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process safety and environmental protection*.
- Saval, S. (2012). Aprovechamiento de residuos agroindustriales: pasado, presente y futuro. *BioTecnología*, 16(2), 14-46.
- Schmidt, U. S., Koch, L., Rentschler, C., Kurz, T., Endreß, H. U., & Schuchmann, H. P. (2015). Effect of molecular weight reduction, acetylation and esterification on the emulsification properties of citrus pectin. *Food biophysics*, 10(2), 217-227.

- Scholten, R. H., van der Peet-Schwering, C. M., Versteegen, M. W., Den Hartog, L. A., Schrama, J. W., & Vesseur, P. C. (1999). Fermented co-products and fermented compound diets for pigs: a review. *Animal Feed Science and Technology*, 82(1-2), 1-19.
- Schröder, E., Thomauske, K., Oechsler, B., Herberger, S., Baur, S., & Hornung, A. (2011). Chapter 18: "Activated Carbon from Waste Biomass" pp. 333-356. *Progress in Biomass and Bioenergy Production*. Dr. Shahid Shaukat (ed.). ISBN 978-953-307-491-7. InTech, Disponible en: <http://www.intechopen.com/books/progress-in-biomass-and-bioenergy-production/activated-carbon-from-waste-biomass>
- Shang, S. M. (2013). Process control in dyeing of textiles. *Process Control in Textile Manufacturing*, 300–338.
- Siew, C. K., & Williams, P. A. (2008). Role of protein and ferulic acid in the emulsification properties of sugar beet pectin. *Journal of agricultural and food chemistry*, 56(11), 4164-4171.
- Sing, C. E. (2017). Development of the modern theory of polymeric complex coacervation. *Advances in colloid and interface science*, 239, 2-16.
- Singha, N. R., Karmakar, M., Mahapatra, M., Mondal, H., Dutta, A., Roy, C., & Chattopadhyay, P. K. (2017). Systematic synthesis of pectin-g-(sodium acrylate-co-N-isopropylacrylamide) interpenetrating polymer network for superadsorption of dyes/M (II): Determination of physicochemical changes in loaded hydrogels. *Polymer Chemistry*, 8(20), 3211-3237.
- Sivashankari, P. R., & Prabakaran, M. (2017). Deacetylation modification techniques of chitin and chitosan. In *Chitosan Based Biomaterials Volume 1* (pp. 117-133). Woodhead Publishing.
- Skoog, D., Holler, F., & Crouch, S. (2008). *Principios de análisis instrumental*, 6ta edición, Cengage Learning.
- Sol Llop, C. (2016). *Utilización de subproductos agroindustriales en alimentación líquida para cerdos de engorde*. (Tesis doctoral). Universitat Autònoma de Barcelona.
- Srinivasan, A., & Viraraghavan, T. (2010). Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *Journal of Environmental Management*, 91(10), 1915–1929.
- Stasinakis, A. S. (2008). Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment—a mini review. *Global NEST journal*, 10(3), 376-385.
- Thakur, B. R., Singh, R. K., Handa, A. K., & Rao, M. A. (1997). Chemistry and uses of pectin—a review. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 37(1), 47-73.
- Thakur, S., Chaudhary, J., Kumar, V., & Thakur, V. K. (2019). Progress in pectin based hydrogels for water purification: Trends and challenges. *Journal of environmental management*, 238, 210-223.
- Thakur, V. K. (Ed.). (2017a). *Biopolymer grafting: synthesis and properties*. Elsevier.
- Thakur, V. K. (Ed.). (2017b). *Biopolymer Grafting: Applications*. Elsevier.
- The Angiosperm Phylogeny Group. (1998). An ordinal classification for the families of flowering plants. *Annals of the Missouri botanical Garden*, 531-553.
- The Sherwin-Williams Company (2020). Recuperado de: [SW Cómo diferenciar el brillo del sheen - Sherwin-Williams \(swlatino.com\)](#); [Gloss versus sheen finishes: Do you know the difference? - AIA](#)
- Thünemann, A. F., Müller, M., Dautzenberg, H., Joanny, J. F., & Löwen, H. (2004). Polyelectrolyte complexes. *Polyelectrolytes with defined molecular architecture II*, 113-171.
- Tien, C. (2018). *Introduction to adsorption: Basics, analysis, and applications*. Elsevier.
- Titirici, M. M., White, R. J., Brun, N., Budarin, V. L., Su, D. S., del Monte, F., ... & MacLachlan, M. J. (2015). Sustainable carbon materials. *Chemical Society Reviews*, 44(1), 250-290.
- Torpol, K., Sriwattana, S., Sangsuwan, J., Wiriyacharee, P., & Prinyawiwatkul, W. (2019). Optimising chitosan–pectin hydrogel beads containing combined garlic and holy basil essential oils and their application as antimicrobial inhibitor. *International Journal of Food Science & Technology*, 54(6), 2064-2074.

- Trung, T. S., Ng, C. H., & Stevens, W. F. (2003). Characterization of decrystallized chitosan and its application in biosorption of textile dyes. *Biotechnology letters*, 25(14), 1185-1190.
- Valdés, H., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., & Zaror, C. A. (2002). Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon. *Langmuir*, 18(6), 2111-2116.
- Van der Zee, F. P. (2002). *Anaerobic Azo Dyes Reduction* (Doctoral dissertation, Ph. D. Dissertation, Wageningen University, Wageningen, Netherlands).
- Verma, A. K., Dash, R. R., & Bhunia, P. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of environmental management*, 93(1), 154-168.
- Verma, A., & Verma, A. (2013). Polyelectrolyte complex-an overview. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 4(5), 1684.
- Wachinski, A. M. (2016). *Environmental Ion Exchange: Principles and Design*. Crc Press.
- Wang, B., Wan, Y., Zheng, Y., Lee, X., Liu, T., Yu, Z., ... & Gao, B. (2019). Alginate-based composites for environmental applications: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49(4), 318-356.
- Woitovich Valetti, N. (2015). Empleo de polielectrolitos inteligentes para desarrollar matrices insolubles con capacidad bioseparativa de enzimas de importancia biotecnológica (Tesis doctoral). Universidad Nacional de Rosario.
- Wong, S., Ngadi, N., Inuwa, I. M., & Hassan, O. (2018). Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: a short review. *Journal of Cleaner Production*, 175, 361-375.
- Wong, Y.C., Szeto, Y.S., Cheung, W.H., McKay, G. (2004a). Pseudo-first order kinetic studies of the adsorption of acid dyes onto chitosan. *J. Appl. Polym. Sci.* 92, 1633-1645.
- Wong, Y.C., Szeto, Y.S., Cheung, W.H., McKay, G. (2004b). Adsorption of acid dye on chitosan equilibrium isotherm analyses. *Process Biochem.* 39, 693-702.
- Worch, E. (2012). *Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling*. Walter de Gruyter.
- Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S. (2000). Comparative adsorption of metal and dye on flake- and bead-types of chitosans prepared from fishery wastes. *J. Hazard. Mater.* B73, 63-75.
- Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S. (2001). Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization. *J. Hazard. Mater.* B81, 167-177.
- Xia, Liangjun, et al. (2020). Environment-friendly *Juncus effusus*-based adsorbent with a three-dimensional network structure for highly efficient removal of dyes from wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 120812.
- Yoval, L. S., Palacios, L. M., Soberanis, M. P., & Guzmán, L. O. S. (2013). Potencial zeta como una herramienta para determinar la aglomeración de las partículas en la reducción del volumen del lodo a disponer. *Instituto Mexicano de tecnología del Agua*.
- Yuh-Shan, H. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59(1), 171-177.
- Zegada Franco, V.Y. (2015). Extracción de pectina de residuos de cáscara de naranja por hidrólisis ácida asistida por microondas (HMO). *Investigación & Desarrollo*, 1(15), 65-76.
- Zeng, M., Wu, W., Fang, J., Li, S., & Zhou, Z. (2019). Fabrication of chitosan/alginate porous sponges as adsorbents for the removal of acid dyes from aqueous solution. *Journal of Materials Science*, 54(13), 9995-10008.
- Zhang, Y., Zhu, C., Liu, F., Yuan, Y., Wu, H., & Li, A. (2019). Effects of ionic strength on removal of toxic pollutants from aqueous media with multifarious adsorbents: A review. *Science of The Total Environment*, 646, 265-279.
- Zihare, L., Spalvins, K., & Blumberga, D. (2018). Multi criteria analysis for products derived from agro-industrial by-products. *Energy Procedia*, 147, 452-457.