



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE QUÍMICO FARMACOBIOLOGÍA

*Bioadsorción de colorantes grado alimenticio con cáscara de
limón acondicionada con cloruro férrico*

TESIS

Que para obtener el título de:

QUÍMICO FARMACOBIOLOGO

Presenta:

p.Q.F.B. MARÍA DE LA LUZ ROJAS SÁNCHEZ

ASESOR:

D.I. Raúl Cortés Martínez

CO-ASESOR:

D.C. María del Carmen Díaz Nava



MORELIA, MICHOACÁN; AGOSTO 2012

ÍNDICE

Índice General.....	1
Índice de Tablas	4
Índice de Figuras	6
Resumen	1
1.Introducción	3
2.Antecedentes del tema.....	5
2.1 El agua	6
2.1.1Composición química del agua	6
2.1.2 Problemática del agua	7
2.1.3 Problemática del agua en México	7
2.1.4 Contaminación del agua:.....	7
2.1.5 Grupos de contaminantes del agua	8
2.1.6 Aguas contaminadas por colorantes	9
2.2 Colorantes	9
2.2.1 Colorantes azoicos	11
2.2.2 Los Colorantes alimenticios:.....	12
2.2.2.1 Uso del CI (Color Index)	14
2.2.3 Propiedades de los colorantes alimenticios	14
2.3 Métodos para tratamiento de aguas coloridas.....	19
2.3.1 Biosorción.....	21
2.3.2 Etapas de la biosorción	24
2.3.3 Acondicionamiento	24
2.3.4 Granulación	24
2.3.5 Adsorción	25
2.3.6 Mecanismos	25
2.3.7 Factores que intervienen en el proceso de biosorción.	27
2.3.8 Isotermas de sorción	28
2.3.9 Tipos de isotermas	29
2.3.10 Modelos de isotermas.	30
2.3.11 Biosorbente	33
2.3.12 Características y propiedades de los biopolímeros	34
2.3.13 El limón como biosorbente	37

2.3.14 Acondicionamiento de los biosorbentes	39
3.Hipótesis	40
4. Objetivos	40
4.1 Objetivo general	40
4.2 Objetivos específicos	40
5. Metodología	41
5.1 Obtención del biosorbente.....	42
5.2 Molienda y tamizada	42
5.3 Caracterización de los residuos de limón	42
5.3.1 Caracterización físicoquímico de los residuos de limón.	43
5.3.2 Espectrofotometría de infrarrojo	43
5.3.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB) de los residuos de limón	44
5.4 Acondicionamiento del residuo de limón (RL).	44
5.4.1 Determinación de hierro	45
5.5 Determinación del método analítico	46
5.6 Experimentos de biosorción	46
5.7 Cinética de sorción	47
5.8 Dosis del biosorbente	50
5.9 Influencia del pH.....	50
5.10 Isoterma de sorción	50
6. Resultados	52
6.1 Caracterización físicoquímico de los residuos de limón	52
6.2 Espectrofotometría de infrarrojo	52
6.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB) de los residuos de limón.	65
6.4 Acondicionamiento del residuo de limón (RL).	66
6.5 Establecimiento del método analítico.	67
6.6. Cinética de sorción	68
6.7 Modelos cinéticos.....	72
6.8 Dosis de biosorbente.....	80
6.9 Influencia del pH.....	83
6.10 Isotermas de sorción	87
6.11 Modelos de isotermas	90

7. Conclusión	98
8. Recomendaciones.....	99
9. Referencias	101

Índice de Tablas

Tabla 1: Clasificación de los colorantes	10
Tabla 2: Grupos auxóchromos	10
Tabla 3. Lista de colorantes según la U.S.Food, Drug and Cosmetic Act.	13
Tabla 4. Lista de colorantes alimenticios sintéticos permitidos	13
Tabla 5. Identificación de los colorantes del tipo azo	14
Tabla 6. Propiedades físicas y químicas del Amarillo 5	15
Tabla 7.Especificaciones del Amarillo 5 NMX-F-201-1976	16
Tabla 8. Propiedades físicas y químicas del Azul-1	17
Tabla 9.Propiedades del colorante Rojo No.6 "Ponceau 4R"	18
Tabla 10. Especificaciones del Rojo No. 6." PONCEAU 4R" NMX-F-262-19751 ..	19
Tabla 11. Métodos para la remoción de colores en aguas	20
Tabla 12: Caracterización fisicoquímica del RL.....	43
Tabla 13. Resultados de la caracterización de los residuos de limón	52
Tabla 14. Longitudes de onda en FTIR y grupos funcionales para RL-Nat y RL- FeCl ₃	53
Tabla 15. Longitudes de onda en FTIR y grupos funcionales para RL-Nat y Am- 5:RL-Nat.....	55
Tabla 16. Longitudes de onda en FTIR y grupos funcionales para RL-FeCl ₃ y Am- 5: RL-FeCl ₃	57
Tabla 17. Longitudes de onda en FTIR y grupos funcionales para RL-Nat y Az- 1:RL-Nat.....	58
Tabla 18. Longitudes de onda en FTIR y grupos funcionales para RL-FeCl ₃ y Az- 1:RL-FeCl ₃	60
Tabla 19. Longitudes de onda en FTIR y grupos funcionales para RL-Nat y Ro- 6:RL- Nat.....	61
Tabla 20. Longitudes de onda en FTIR y grupos funcionales para RL-FeCl ₃ y Ro- 6:RL-FeCl ₃	63
Tabla 21. Determinación de Fe (mgFe/kgRL)	66
Tabla 22. Parámetros cinéticos del Amarillo-5	74
Tabla 23. Parámetros cinéticos del Azul-1	77
Tabla 24. Parámetros cinéticos del Rojo-6.....	80
Tabla 25. Parámetros isotérmicos del Amarillo-5(Am-5)	92

Tabla 26.Capacidad de adsorción del Amarillo-5(mg/g) de algunos materiales adsorbentes.....	93
Tabla 27. Parámetros isotérmicos del Azul-1(Az-1)..	95
Tabla 28.Capacidad de adsorción del Azul-1 o Azul brillante (mg/g) de algunos materiales adsorbentes.	95
Tabla 29. Parámetros isotérmicos del Rojo-6(Ro-6)	97
Tabla 30.Capacidad de adsorción del Rojo-6 ó Rojo Ponceau 4R (mg /g) de algunos materiales adsorbentes.....	97

Índice de Figuras

Figura 1. Distribución del agua en el planeta	5
Figura 2. Estructura química del agua.....	6
Figura 3. Ciclo del agua	7
Figura 4. Estructura química y presentación en polvo del Amarillo-5.....	15
Figura 5. Estructura química y presentación en polvo del Azul-1	17
Figura 6. Estructura química y presentación en polvo del Rojo-6	18
Figura 7. Procesos de sorción.....	21
Figura 8. Esquema, etapas de la biosorción	24
Figura 9. Procesos de transporte en adsorción mediante adsorbentes microporosos.....	27
Figura 10. Tipos de isotermas.....	29
Figura 11. Modelos de isotermas.	30
Figura 12. Estructura de la celulosa.	35
Figura 13. Estructura general de la lignina.	36
Figura 14. Metodología parte experimental.....	41
Figura 15. Espectrofotómetro FTIR.....	44
Figura 16. Espectrofotómetro de absorción atómica	45
Figura 17. Espectro, Uv-Vis.....	46
Figura 18. Espectro residuos de limón natural (RL-Nat) y residuos de limón con hierro (RL-FeCl ₃)	54
Figura 19. Espectro residuo de limón (RL-Nat) y Amarillo-5 con residuo de limón (Am-5: RL-Nat).....	56
Figura 20. Espectro Residuo de Limón modificado con Fe (RL-FeCl ₃) y Amarillo-5 con residuo de limón modificado (Am-5:RL-FeCl ₃).	58
Figura 21. Espectro residuo de limón (RL-Nat) y Azul-1 con residuo de limón (Az-1: RL-Nat).....	59
Figura 22. Espectro residuo de limón modificado con Fe (RL-FeCl ₃), Azul-1 después del contacto con el residuo de limón acondicionado con Fe (Az-1:RL-FeCl ₃)	60
Figura 23. Espectro residuo de limón (RL-Nat) y Rojo-6 con residuo de limón (Ro-6: RL-Nat)	62
Figura 24. Espectro residuo de limón modificado con Fe (RL-FeCl ₃), Rojo-6 en contacto con el residuo de limón acondicionado con Fe (Ro-6:RL-FeCl ₃).	64
Figura 25. Micrografía RL- Danisco 500x	65

Figura 26. Micrografía RL-Danisco 1500x.....	65
Figura 27. Micrografía RL-Danisco 1500x.....	66
Figura 28. Espectro Uv-Vis del colorante Az-1.....	67
Figura 29. Espectro Uv-Vis del colorante Ro-6	68
Figura 30. Cinética del Amarillo-5	69
Figura 31. Cinética del Azul-1	70
Figura 32. Cinética del Rojo-6.....	71
Figura 33. Modelos cinéticos del Amarillo-5 con residuo de limón natural (Am-5:RL-Nat).	72
Figura 34. Modelos cinéticos del Amarillo-5 con residuo de limón modificado con FeCl_3 al 0.6% (Am-5:RL-6).....	73
Figura 35. Modelos cinéticos del Azul-1 con residuo de limón natural (Az-1:RL-Nat)	75
Figura 36. Modelos cinéticos del Azul-1 con residuo de limón modificado con FeCl_3 al 0.6% (Az-1:RL-6).....	76
Figura 37. Modelos cinéticos del Rojo-6 con residuo de limón natural (Ro-6:RL-Nat)	78
Figura 38. Modelos cinéticos del Rojo-6 con residuo de limón modificado con FeCl_3 al 0.6% (Ro-6:RL-6).....	79
Figura 39. Dosis de biosorbente del Amarillo-5(Am-5) con RL-Nat y RL-6	81
Figura 40. Dosis de biosorbente del Rojo-6(Ro-6) con RL-Nat y RL-6.	82
Figura 41. Dosis de biosorbente del Azul-1 con RL-Nat y RL-6	83
Figura 42. Comportamiento del Amarillo-5 con el RL-Nat y RL-6 a diferentes pH..	84
Figura 43. Comportamiento del Azul-1 con el RL-Nat y RL-6 a diferentes pH	85
Figura 44. Comportamiento del Rojo-6 con el RL-Nat y RL-6 a diferentes pH.....	86
Figura 45. Isotherma de sorción del Am-5 con RL-Nat y RL-6.....	88
Figura 46. Isotherma de sorción del Az-1 con RL-Nat y RL-6.	89
Figura 47. Isotherma de sorción del Ro-6 con RL-Nat y RL-6.....	90
Figura 48. Modelos de isoterma de sorción del Am-5 con RL-Nat	91
Figura 49. Modelos de isoterma de sorción del Am-5 con RL-6	92
Figura 50. Modelos de isoterma de sorción del Az-1 con RL-Nat	94
Figura 51. Modelos de isoterma de sorción del Az-1 con RL-6.....	94
Figura 52. Modelos de isoterma de sorción del Ro-6 con RL-Nat.....	96
Figura 53. Modelos de isoterma de sorción del Ro-6 con RL-6.....	96

Resumen

Las aguas residuales coloridas de la industria alimenticia son tema de estudio debido a la problemática ambiental que representan por sus altas demandas de oxígeno. Los tratamientos habituales son procesos físico-químicos costosos, debido a esto surge la biosorción como un proceso alternativo, económico y con impacto ambiental favorable. La biosorción es la captación de compuestos por medio de una biomasa (viva o muerta), a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico, involucrando una fase sólida (adsorbente) y una fase líquida (disolvente) que contiene las especies que van a ser adsorbidas (adsorbato).

En este trabajo se utilizó cáscara de limón (RL-Nat) como biosorbente en el tratamiento de soluciones acuosas con niveles altos de colorantes de uso alimenticio; los colorantes alimenticios utilizados fueron el amarillo 5 (Am-5), rojo 6 (Ro-6) y azul 1 (Az-1). Las cáscaras de limón se acondicionaron con FeCl_3 (RL- FeCl_3), para obtener una mayor adsorción del colorante. La cáscara de limón presentó grupos funcionales asociados con la adsorción. Se realizaron estudios de espectrofotometría de infrarrojo, los cuales presentan una mayor interacción entre los grupo $-\text{S}=\text{O}$ con los RL- FeCl_3 debido a la afinidad existente entre el $-\text{S}=\text{O}$ y el Fe, los tiempos de equilibrio fueron adecuados ya que para todos los casos son menores a 24 h, se describen como una fisiquimisorción; la cáscara de limón presentó porcentajes de remoción variados respecto a la dosis del biosorbente, a pH=2 que es muy ácido, presenta una mayor capacidad de remoción que a pH cercanos a la neutralidad y a pH alcalinos también presenta una mayor capacidad aunque menor a la del medio ácido. Las relaciones de equilibrio son descritas mediante modelos isotérmicos empíricos, siendo el modelo de Langmuir-Freundlich el que mejor se ajusta a estos sistemas, indicando una sorción heterogénea. Cabe mencionar que la modificación con RL-

FeCl_3 resultó potencializar la capacidad de remoción en el caso de la tartrazina, ya que la capacidad máxima de biosorción aumento aproximadamente 30%, comparado con el biosorbente sin modificar.

1. Introducción

La prevención y control de la contaminación ambiental es una de las principales responsabilidades y preocupaciones del hombre moderno, ya que en los últimos años se ha registrado un número significativo de investigaciones para la prevención y el control de dicha problemática ambiental.

Al igual que el mundo, Mexico se enfrenta a un severo problema de contaminación, principalmente del agua, debido a que es afectada por las grandes descargas de aguas residuales, desechadas diariamente sin recibir un previo tratamiento, presentando un riesgo para el ambiente, ya que son capaces de alterar el ecosistema acuático, originado por los contaminantes ahí presentes los cuales pueden ser biológicos, químicos y físicos (Jiménez, 2002).

Los colorantes sintéticos son sustancias persistentes en aguas residuales, representando un problema grave de contaminación, por no disminuirse aun después de un tratamiento convencional, debido a su estabilidad a la luz, calor y agentes oxidantes (Trujillo, 2008; Ding-Gao, 2004). En la búsqueda de tecnologías alternativas para el tratamiento de aguas residuales coloridas que superen los inconvenientes de los métodos convencionales, la biosorción se perfila como una estrategia innovadora, eficiente, económica y ambientalmente favorable, que además otorga un valor agregado a los residuos agroindustriales al dimensionarlos como potenciales adsorbentes (Hormaza-Suarez, 2009). Uno de ellos es la cáscara de limón, a la cual se le da la utilidad de biosorbente de colorantes sintéticos.

En el presente trabajo se busca retirar colorantes sintéticos grado alimenticio del agua, mediante cáscaras de limón, dándole una mayor

utilidad al residuo agroindustrial, se modifica con sales de hierro esperando el incremento en su poder de remoción del colorante.

En esta investigación se presenta en primera instancia los antecedentes del tema, sobre el agua y la contaminación por colorantes sintéticos grado alimentario (Amarillo-5, Azul-1 y Rojo-6), los problemas ocasionados tanto al medio ambiente como a la salud, la biosorción y sus diferentes biosorbentes utilizados en la eliminación de colorantes sintéticos. Además, se mencionan los diferentes modelos matemáticos utilizados en el proceso de remoción de los colorantes sintéticos. Después se describe la etapa experimental así como los métodos analíticos e instrumentos utilizados para llevar a cabo cada una de las determinaciones utilizadas en la caracterización de los biosorbentes, se describen las condiciones de operación utilizadas en los tiempos de contacto de los colorantes en solución con las cáscaras de limón así como los métodos utilizados para la elección de los biosorbentes probados ya que se modificó a diferentes concentraciones con las sales de Hierro, se continua con la descripción de los resultados seguida de la discusión de los mismos en relación con otros adsorbentes-biosorbentes, y por último se muestra la conclusión de los resultados obtenidos en este trabajo.

2. Antecedentes del tema

2.1 El agua

El agua constituye el elemento natural indispensable para el desarrollo de la vida y de las actividades humanas, por lo que su demanda es cada vez mayor. Aún cuando el planeta se encuentra cubierto por el 70% de agua, hoy en día se sufre de un problema grande debido a la escasez de la misma ya que a menudo se piensa en el agua como un recurso natural abundante e infinito; sin embargo, no es así, de toda el agua existente en el planeta sólo una fracción mínima es agua directamente utilizable la cual se encuentra distribuida de manera poco uniforme. El 97% del agua es salada encontrada en mares y océanos, el 3% restante es agua dulce. De esta cantidad, el 77.6% está concentrada en los casquetes polares y los glaciares, haciéndola inaccesible o se encuentra en la atmósfera, por lo que sólo está disponible para el consumo humano aproximadamente el 0.6% del total del agua (Figura 1). Sin embargo, con el paso del tiempo se han inventado tecnologías para substraer el agua dulce subterránea lo cual ha llevado al hundimiento de grandes ciudades como es el Distrito Federal así como la escases en el Estado de Zacatecas (Vázquez, 2007).

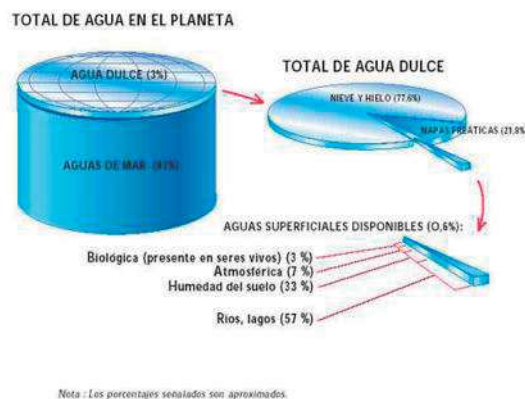


Figura 1. Distribución del agua en el planeta, (Anónimo 1).

2.1.1 Composición química del agua.

De acuerdo a su composición química: el agua es un compuesto formado por 3 átomos, 2 de hidrógeno y uno de oxígeno (Vázquez, 2007). El enlace entre el hidrógeno y el oxígeno le da al agua propiedades únicas que le permiten cumplir con funciones esenciales en la naturaleza (Figura 2) (Anónimo 2, 2011).

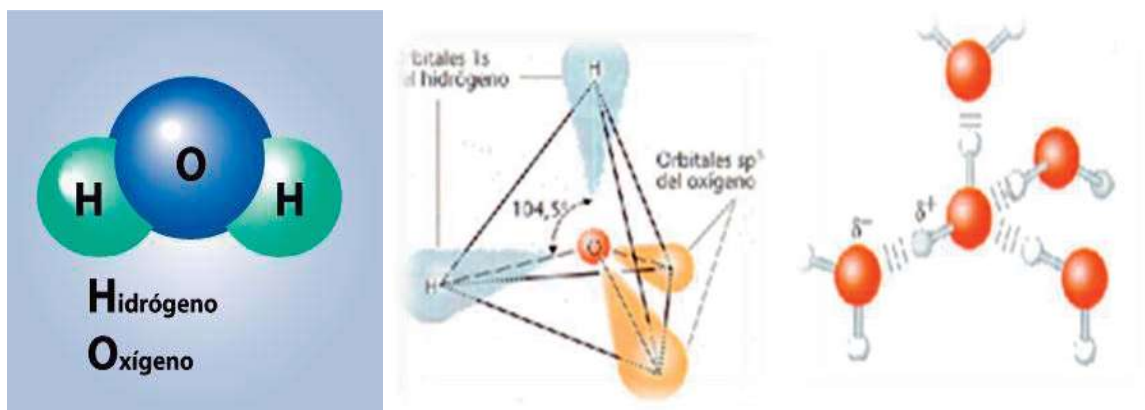


Figura 2. Estructura química del agua (Anónimo 2, 2011).

2.1.2 Problemática del agua

La población humana ha ido en constante aumento, por lo que cada año se requiere más agua con la calidad suficiente para abastecer a todos los individuos. Esta situación, aunada a que el hombre siempre ha recurrido al agua para deshacerse de sus residuos urbanos, industriales y agrícolas en ríos y lagos ha sobrepasado la capacidad del sistema para asimilar los contaminantes, trayendo como consecuencia el desequilibrio del ciclo natural del agua (Figura 3) y por ende a la actual crisis hídrica mundial.

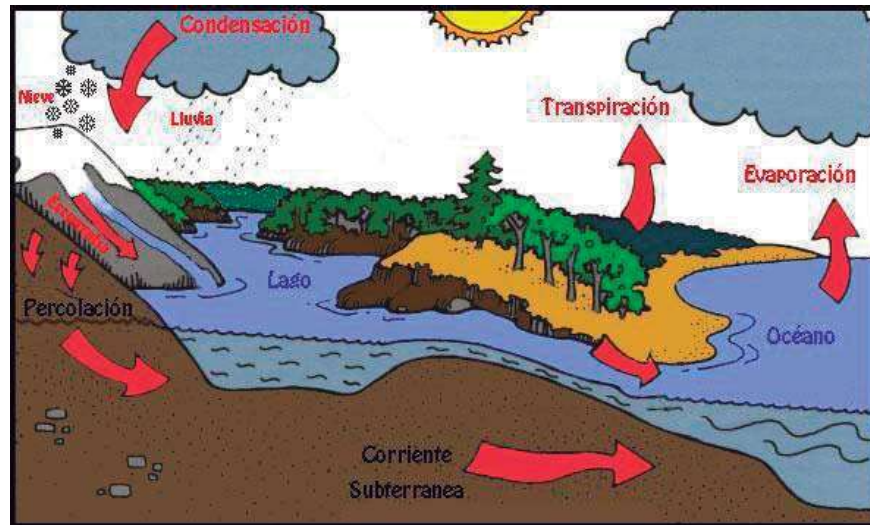


Figura 3. Ciclo del agua (Anónimo 3, 2011)

2.1.3 Problemática del agua en México

En México el problema del agua se debe a una desigual distribución del recurso, un creciente deterioro de la calidad debido a la contaminación y a la sobreexplotación. La mayoría de los cuerpos de agua superficial del país reciben descargas de aguas residuales sin tratamiento, ya sea de tipo doméstico, industrial, agrícola o pecuario por lo que ha ocasionado grados variables de contaminación. Se considera que del 24 al 49% de los cuerpos de agua superficiales se encuentran en el rango de poco a muy contaminados mientras que sólo el 7% presenta una calidad excelente. Las cuencas con mayor contaminación son: el Coatzacoalcos, el Blanco, el Pánuco, el Atoyac, el Balsas y el Lerma Chápala-Santiago (Vázquez, 2007).

2.1.4 Contaminación del agua

Como ya se ha mencionado, el agua presenta grandes problemas de contaminación. Un contaminante del agua es considerado como un exceso de sustancias o componentes en forma de materia o energía, que provoquen daño a los seres vivos y bienes, o que dañe las actividades que se realizan normalmente dentro o cerca del agua (Jiménez, 2002).

Los problemas de contaminación en el agua son amplios y pueden ser vistos desde dos puntos de vista: contaminación natural y antropogénica (López-Leal, 2009). La contaminación natural está relacionada con áreas donde se encuentran elementos o compuestos naturales como las rocas, el suelo y el aire (López-Leal, 2009) que algunas veces contienen sustancias tóxicas (Marín-Stillman, 2010).

El aporte antropogénico se realiza por diferentes vías, siendo las más importantes las relacionadas con las actividades industriales y agrícolas, tales como operaciones mineras y de fundición, tratamientos electrolíticos, vertidos de aguas residuales, fabricación de plásticos, obtención de pigmentos, fabricación de baterías, uso de fertilizantes y alimenticias , etc. (Tenorio-Rivas, 2006).

2.1.5 Grupos de contaminantes del agua

Por su naturaleza, los contaminantes del agua se pueden conformar en tres grandes grupos: biológicos, químicos y físicos (Jiménez, 2002).

Contaminantes biológicos: suelen ser microorganismos que provocan enfermedades en el hombre u otras especies. Las más comunes en el hombre son la tifoidea, disentería, salmonelosis, cólera y helmintiasis. Los agentes que las causan entran al agua a través de las heces de humanos o de animales (Jiménez, 2002).

Contaminantes químicos: provienen de los drenados de minas, desechos solubilizados de la agricultura, derrames de petróleo, plaguicidas, aguas residuales municipales, desechos industriales y compuestos radiactivos. Producen efectos diversos y pueden ser de origen natural o sintético. Algunos son desechados directamente, otros se forman por la reacción de diversos compuestos en el agua y, por último, una pequeña fracción se forma durante el procesamiento del agua, como pueden ser los

compuestos organoclorados (Jiménez, 2002). Dentro de éste grupo se encuentran los metales pesados.

Contaminantes físicos: son alteraciones de las propiedades físicas del agua, tales como temperatura, color, etc., Su origen y efecto son diversos.

2.1.6 Aguas contaminadas por colorantes

La descarga de aguas residuales de colorantes provenientes de las industrias textiles y alimentarias afectan los cuerpos naturales de agua como ríos y lagos, lo que deriva en un gran problema ambiental, ya que pequeñas cantidades de colorante pueden colorear grandes cantidades de agua, esto no sólo afecta la estética del vital líquido, sino que además reduce la penetración de los rayos solares lo cual interfiere con el crecimiento de bacterias que degradan biológicamente algunas impurezas, además de impedir el proceso de fotosíntesis en las plantas acuáticas. En el ser humano los colorantes causan daño en el sistema nervioso central en recién nacidos (Torres *et al.*, 2006).

2.2 Colorantes

Los colorantes son compuestos con estructuras muy complejas, los cuales confieren sus propiedades de reflexión a la materia de energía radiante que pueda producir, ya que visiblemente solo el ojo los puede percibir pero no cuantificar como lo hace el espectro-UV-vis (Badui, 1999).

Químicamente los colorantes son sustancias orgánicas solubles en medios ácidos, básicos ó neutros, que poseen una estructura molecular no saturada, casi siempre con anillos aromáticos (Austin, 1992) es decir, son electrónicamente inestables y por eso absorben energía a determinada longitud de onda. Los colorantes imparten color a una variedad infinita de materiales (descritos técnicamente como substratos) y pueden dividirse en tintes (comúnmente llamados colorantes) y pigmentos, los primeros son

solubles en el medio en el cual son aplicados, y los segundos son insolubles en el medio de aplicación (Harpreet *et al.*, 2005; Salinas, 2011).

Los colorantes y los pigmentos, constan de una estructura que produce color al alterar las bandas de absorción en el espectro visible (380 a 780 nm de longitud de onda) denominado cromóforo, que constituye la base del método de clasificación de los colorantes (Tabla 1).

Tabla 1: Clasificación de los colorantes (Austin, 1992)

Grupo	Estructura
Nitroso	-NO o =N-OH
Nitro	-NO ₂ ó =NOOH
Azoico	-N=N
Etilénico	=C=C=
Carbonilo	=C=O
Carbono-Nitrógeno	=C=NH y -CH=N
Carbono-Azufre	=C=S y =C-S-S=

Unido al colorante se encuentra otro grupo denominado auxócromo, que le confiere las propiedades de coloración y solubilidad del colorante, en la mayoría de los casos, causa la adherencia de éste al material que colorea ya sea al formar una combinación química con la sustancia que tiñe o bien, uniéndose a ésta físicamente (Austin, 1992); en la Tabla 2 se presentan los principales grupos auxócromos.

Tabla 2: Grupos auxócromos (Austin, 1992).

Grupo	Estructura
Amina	-NH ₂ y -NR ₂
Hidroxil	-OH
Carboxil	-COOH
Sulfónicos	-SO ₃ H

2.2.1 Colorantes azoicos

Los colorantes azoicos son la clase más amplia y versátil, debido a su facilidad de síntesis y variedad de aplicaciones (incluyendo la industria alimenticia); conforman más del 50% de los colorantes utilizados en el mercado (Moeller y Garzón, 2003), lo cual indica que también son la clase de colorantes que se encuentran en mayor proporción en el agua residual industrial.

Los colorantes azoicos son muy coloridos porque el enlace $-N=N-$ entre anillos aromáticos extiende la conjugación en los sistemas π lo cual da por resultado una fuerte absorción en la región visible. Se han preparado compuestos azoicos de casi cualquier color con diversos sustituyentes en los anillos aromáticos.

Los colorantes azoicos fueron los primeros agentes sintéticos de colores firmes, que se emplearon para teñir lana, algodón y alimentos, gracias a esto poseen un gran campo de aplicación en la industria, sin embargo su única desventaja es que en su mayoría se encuentran en tonalidades rojas (Salinas, 2011).

Existen aproximadamente 300 tipos diferentes de colorantes azoicos (Zollinger, 1987), que como característica particular han sido identificados como compuestos problemáticos, ya que son altamente solubles y no son fácilmente degradados en medio aerobio.

Los colorantes azoicos se han cuestionado reiteradamente, debido a que muchos colorantes de esta familia han demostrado ser cancerígenos en experimentos con animales (no son autorizados para uso alimentario). Una diferencia fundamental es que los colorantes cancerígenos son poco polares, solubles en grasas, y atraviesan con cierta facilidad la barrera intestinal, incorporándose al organismo. En cambio, los colorantes

autorizados, que son muy polares y solubles en agua, no se absorben (Anónimo, 2011).

2.2.2 Los colorantes alimenticios

Los colorantes alimenticios son muy importantes ya que son utilizados como aditivo en la producción de gelatinas, helados, confitería, productos lácteos, bebidas gaseosas, dulces, pastelería, panadería, medicamentos (tabletas, cápsulas) y lociones para cabello, además de ser usado en la industria textil y del cuero (Kirk-Othmer, 2001; Mittal, 2006).

En la industria alimentaria hablar de color es hablar del “primer contacto del consumidor con el producto”. Se ha comprobado que cuando el color es modificado en el alimento (producto), sin cambiar las demás propiedades de éste, el consumidor suele rechazar el producto (Badui, 1999).

La industria emplea diferentes compuestos sintéticos y naturales para colorear los alimentos y así hacerlos más aceptables para el consumidor. Colorantes extraídos de la naturaleza son los carotenoides, betalaína, clorofila, ácido carminico y caramelo. Existen gran cantidad de colorantes sintéticos obtenidos mediante un proceso químico industrial. De acuerdo a las leyes de los países solo acreditan a algunos, ya que los tratamientos revisan toxicología, inocuidad, etc. (Badui, 1999).

Con el objetivo de regular el uso de colorantes en la industria alimentaria, se elaboran listas de colorantes permitidos, en base a la organización reguladora o al país. Es así que con la adopción de la U.S. Food, Drug and Cosmetic Act, se realizó una lista de colorantes; para la industria alimentaria quedó reducida en 1965 a dos azules, tres verdes, tres rojos (uno restringido a la pigmentación de las naranjas), uno violeta y dos amarillos (Tabla 3). Son permitidos en EUA y México, entre otros países.

Tabla 3. Lista de colorantes según la U.S.Food, Drug and Cosmetic Act.

Nombre Oficial	Nombre Común	Restricciones de su Uso
FD&C Blue No.1	Azul Brillante FCF	Ninguna
FD&C Blue No.2	Indigotina	Ninguna
FD&C Green No.3	Verde rápido FCF	Ninguna
FD&C Red No.2	Amaranto	Ninguna
FD&C Red No.3	Eritrosina	Ninguna
FD&C Red No.6	Ponceau Sx	150p.p.m. y sólo en cerezas
FD&C Violet No.1	Violeta lana 5BN Violeta ácido 6B	Ninguna
FD&C Yellow No.5	Tartrazina	Ninguna
FD&C Yellow No.6	Amarillo "Sunset"FCF	Ninguna
	Rojo Citrus No.2	2 ppm; solo en naranjas maduras
	Naranja B	150 ppm; en embutidos y Frankfurt.

La Comunidad Económica Europea E, también posee su propia lista con los colorantes permitidos (Tabla 4).

Tabla 4. Lista de colorantes alimenticios sintéticos permitidos.

Número E	Nombre	Food Color No.	Usos:
E 102	Amarillo Tartrazina	Yellow 5	Helados, Refrescos y Saborizantes en polvo.
E 104	Amarillo Quinoleína	Yellow 13	Refrescos, budines en polvo
E 110	Amarillo Sunset	Yellow 6	Mermelada, galletas
E 122	Rojo Carmoisina	Red 3	Caramelo, helados
E 124	Rojo Ponceau 4R	Red 6	Refrescos, jaleas de frutas.
E 127	Rojo Eritrosina	Red 14	Frutas en conservas, helado.
E 129	Rojo Allura	Red 17	Refrescos, vinos amargos.
E 131	Azul Patente	Blue 5	Pastelería, bebidas
E 132	Azul Brillante FCF	Blue 1	Bebidas dulces, conservas, confitería.
E 151	Negro Brillante PN	Black 1	Chicles, helados.

2.2.2.1 Uso del CI (Color Index)

Debido a la gran cantidad de tablas existentes en el uso de colorantes y a la complejidad de los nombres químicos, raramente se hace referencia a ellos empleando la nomenclatura IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), sin embargo se pueden encontrar en el índice de color (Color Index ó CI) bajo un nombre genérico, que proporciona información breve sobre la forma de aplicación y color característico, seguido de un número de cinco dígitos que indica la estructura química del colorante (Ollgaard *et al.*, 1998). El intervalo de los números en el índice de color para los colorantes azo se encuentra entre 11 000 y 39 999 distribuidos como se indica en la Tabla 5.

Tabla 5. Identificación de los colorantes del tipo azo (Ollgaard *et al.*, 1998).

Clase de Colorante azo	No. en el CI
Monoazo	11000-19999
Diazo	20000-29999
Triazo	30000-34999
Poliazo	35000-36999
Azoico	37000-39999

Los colorantes Amarillo 5 (Ama-5), Azul 1 (az-1), y Rojo 6 (Ro-6), son los más utilizados en la industria alimentaria, sus propiedades se describen a continuación.

2.2.3 Propiedades de los colorantes alimenticios

Amarillo 5 (Tartrazina)

El amarillo 5 (tartrazina), es uno de los colorantes artificiales más utilizados en los alimentos. Su uso está autorizado en más de sesenta países, incluyendo entre ellos los de la Unión Europea y Estados Unidos. Confiere a los alimentos y bebidas un tono amarillo o anaranjado,

dependiendo de la cantidad añadida. Se utiliza en productos de repostería, derivados cárnicos, sopas preparadas, conservas vegetales, salsas, helados, postres, caramelos y otras golosinas. También se utiliza para colorear las bebidas refrescantes de “naranja y limón”, para obtener colores verdes, al mezclarlo con colorantes azules. A continuación se describen sus propiedades físicas y químicas en la Tabla 6. Así como las especificaciones características de calidad que debe cumplir el colorante orgánico-sintético Amarillo No.5, Tartrazina descrita por la NMX-F-201-1976 (DOF, 1976) en la Tabla 7.

Tabla 6. Propiedades físicas y químicas del Amarillo 5.

Nombre FD&C	Color Index	Fam. química	ESTABILIDAD			Solubilidad (g/ 100 ml) a 25° C			
			Luz	Oxid.	Calor	Agua	Glicerina	Prop.	Etanol
Amarillo No.5	19140	Pyrazolona	5	3	5	20	18	7	12

*En las casillas de estabilidad a la luz oxidación y calor. El número 5 representa el grado más alto de estabilidad

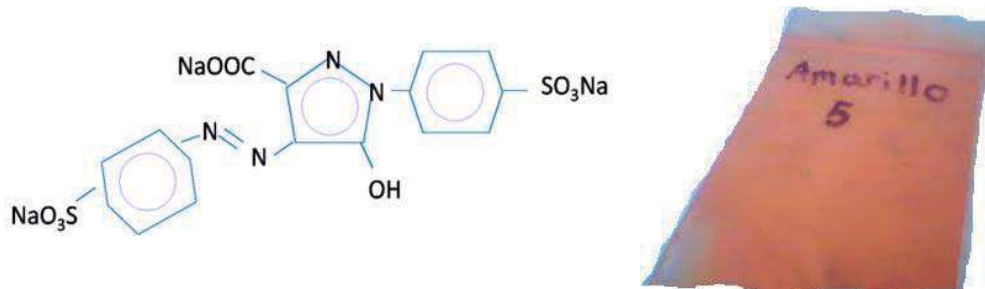


Figura 4. Estructura química y presentación en polvo del Amarillo 5

Tabla 7. Especificaciones del Amarillo 5 NMX-F-201-1976 (DOF, 1976).

Especificaciones:	Amarillo No.5 Tartrazina
Concentración (base seca) en %	85 mínimo
Plomo (expresado como Pb) en ppm	10 máximo
Arsénico (expresado como As ₂ O ₃) en ppm	1.4 máximo
Material volátil a (135°C) en %	10 máximo
Material Insoluble en H ₂ O en %	0.5 máximo
Extractos Etéreos en %	0.3 máximo
Óxidos mixtos en %	1.0 máximo
Metales pesados (como Pb)	Trazas
Colorantes subsidiarios en %	3.0 máximo
Ácido p-Sulfónico de la fenilhidracina en %	0.1 máxima
Cloruro y sulfatos de sodio en %	5.0 máximo

Ingestión diaria admisible para el hombre en mg/kg de peso corporal: 0 a 7.5

Azul 1 (Azul brillante)

El Azul-1 también conocido como azul brillante (FD&C Blue No.1), es un derivado del ácido trifenilmetano. Su presentación es en polvo purpura-café, con brillo metálico como se muestra en la Figura 5 al igual que su estructura química, es higroscópico e insoluble en grasas. Se permite una ingestión diaria para el hombre en mg/kg de peso corporal de 0 a 12.5 y la DL₅₀ subcutánea para ratón es de 4.6g/kg. Las propiedades físicas y químicas se muestran en la Tabla 8 (Kirk-Othmer, 2001; Flury and Flühler, 1995; Mittal, 2006; EPA, 2009).

El Azul-1 (Azul brillante), no solo es utilizado en la industria alimentaria como aditivo, sino también en la industria textil.

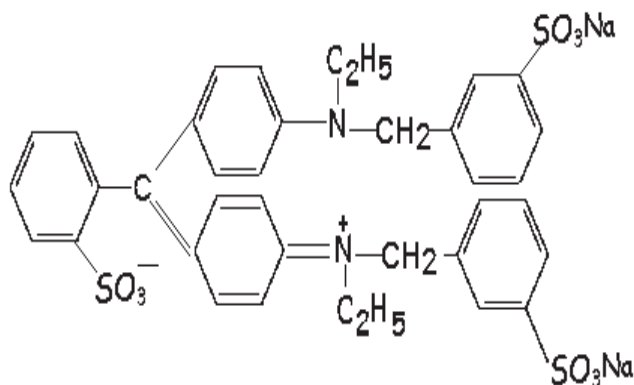


Figura 5. Estructura química y presentación en polvo del Azul 1.

Tabla 8. Propiedades físicas y químicas del Azul 1.

Nombre FD&C	Color Index	Fam. química	Estabilidad			Solubilidad (g/100 ml) a 25° C			
			Luz	Oxid.	Calor	Agua	Glicerina	Prop.	Etanol
Azul No. 1	42090	Trifenilmetano	3	3	5	20	20	20	20

*En las casillas de estabilidad a la luz oxidación y calor. El número 5 representa el grado más alto de estabilidad.

Rojo 6 (Ponceau 4R)

El Rojo 6 (Ponceau 4R) es uno de los colorantes artificiales más utilizados en la industria de alimentos, pertenece a la familia de los colorantes azoicos (Arroyave, 2009); dicho colorante le confiere a los alimentos y bebidas un tono rojo. El colorante artificial rojo punzó 4R consiste fundamentalmente en 2-hidroxi-1-(-4-sulfonato-1-naftilazo)-Naftaleno-6,8-disulfonato trisódico, junto con cloruro sódico o sulfato sódico como principales componentes incoloros. Sus propiedades son presentadas en la Tabla 9 y su fórmula química en la Figura 6.

Tabla 9. Propiedades del colorante Rojo No.6 "Ponceau 4R".

Nombre FD&C	Color Index (CI)	Nombre Químico	Peso Molecular
Rojo No.6 Ponceau 4R	16255	Sal trisódica del ácido 1-(4-sulfo-1-naftilazo) - 2-naftol-6-8-disulfónico.	604.5

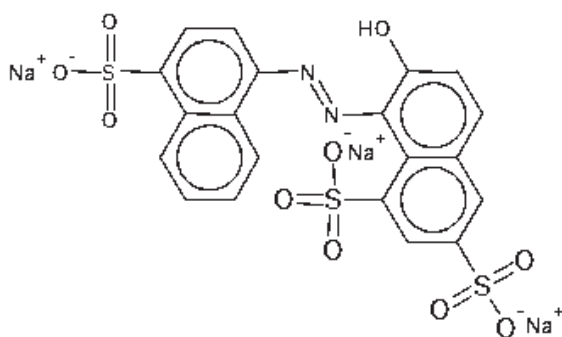


Figura 6. Estructura química y presentación en polvo del Rojo 6.

El empleo de cualquier colorante se debe regular según las cantidades permitidas en su composición; en la Tabla 10 se muestran las concentraciones permitidas para el Rojo No.6 dadas en la NMX-F-262-1975, las cuales previenen peligros para la salud de los consumidores (DOF-1975). Se ha reportado que presenta algunos posibles efectos secundarios como reacciones de tipo alérgico, asma, especialmente en pacientes alérgicos al ácido acetil salicílico (McCann, 2007; Bateman *et al*, 2004; Ershoff, 1977).

Tabla 10. Especificaciones del Rojo No. 6." PONCEAU 4R" NMX-F-262-1975 (DOF, 1975).

Características	Valor
Concentración (base seca)	85 % mínimo
Plomo (expresado como Pb)	10 ppm máximo
Arsénico (expresado como As ₂ O ₃)	1.4 ppm máximo
Material volátil a (135°C)	10 % máximo
Material insoluble a H ₂ O	0.5 % máximo
Extractos etéreos	0.5 % máximo
Óxidos mixtos	1.0 % máximo
Metales pesados como (Pb)	Trazas
Colorantes subsidiarios	4.0 % máximo
Cloruros y sulfatos de sodio	5 % máximo

Actualmente existen más de 100,000 colorantes comerciales y se estima que se producen 7×10^5 toneladas al año, de las cuales aproximadamente el 2% son descargados en efluentes provenientes de operaciones de manufactura de industrias textiles, de alimentos, curtiembres, papeleras entre otras (Allen *et al.*, 2005). El extenso uso de estas especies químicas radica en sus múltiples bondades, una de ellas es la solubilidad en agua debido a la presencia de grupos sulfónicos, además de ser altamente resistentes a valores de pH extremos, tratamientos térmicos, luz, entre otras (Robinson y Calvo, 1991), con lo que las descargas de aguas coloridas ameritan la búsqueda de métodos para su tratamiento.

2.3 Métodos para tratamiento de aguas coloridas

Las aguas residuales coloridas de la industria alimentaria son tema de estudio debido a la problemática ambiental que representan por sus altas demandas de oxígeno. Los tratamientos habituales son procesos fisico-químicos generalmente efectuados efectuados por óxido-reducciones que pueden dejar productos secundarios con alta toxicidad (Ramos, 2010).

Estos tratamientos comprenden tres métodos fundamentales: métodos biológicos, químicos y físicos (Che, 2010). En el tratamiento de este tipo de efluentes pocos casos son reportados como totalmente exitosos en el

sentido de conseguir una completa decoloración y mineralización del contaminante usando un solo método, como consecuencia de esto, la fortaleza en el tratamiento de aguas residuales coloreadas está en la combinación de diferentes procesos para así obtener agua de la calidad deseada a un costo moderado (Mas Haris y Sathasivam, 2009). A continuación se presenta una tabla resumen de cada uno de estos tratamientos (Tabla 11).

Tabla 11. Métodos para la remoción de colorantes en aguas (Robinson, 2001).

Método	Característica	Ventaja /Desventaja
ADSORCIÓN	Decoloración por adsorción e intercambio iónico con el colorante.	Eficiencia solo bajo condiciones específicas como pH, temperatura.
MEMBRANAS DE FILTRACIÓN	Clarificación, concentración y separación de contaminantes. Altos costos.	Resistencia a temperaturas y ataque microbiano. Pueden ocurrir taponamientos, no se reutiliza.
IRRADIACIÓN	Rompimiento de moléculas	Altos costos
COAGULACIÓN	Remoción de colorantes por la adición de sulfato ferroso, y cloruro férrico	Baja remoción de colorantes ácidos, altos costos.
PROCESOS FENTON	Uso de combinación de peróxido de hidrógeno, catalizadores, presión y temperaturas específicas.	Se producen cambios estructurales de compuestos orgánicos, se obtiene productos con baja toxicidad, pueden producirse floculantes no deseados.
FOTOQUÍMICOS	Degradación de colorantes por tratamiento con U.V., en presencia de H ₂ O ₂ .	Oxidación del material orgánico. Se obtiene también la reducción de olores. Altos costos.
OZONIZACIÓN	Oxidación de fenoles, pesticidas y colorantes por acción del O ₃ .	Decoloración del efluente. Generación de compuestos tóxicos.
DESTRUCCIÓN ELECTROQUÍMICA	Destrucción de colorantes por tratamientos electroquímicos	No consumo de químicos, no producción de lodos. Altos costos

Muchas de estas técnicas clásicas no funcionan eficientemente debido a la alta solubilidad de los colorantes sintéticos y a que los colorantes comerciales se encuentran diseñados para resistir la degradación tanto química o biológica, sobre todo una oxidación química incompleta o una biodegradación parcial. Es por eso que hoy en día existen nuevos tratamientos para las aguas residuales como la fotodegradación con TiO₂ y

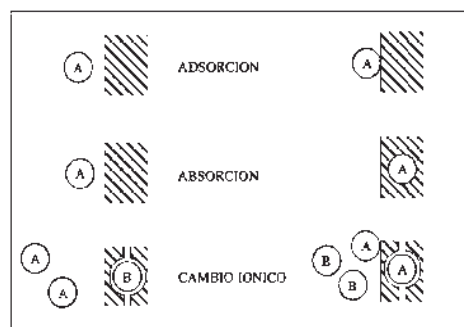
luz ultravioleta (Arroyave, 2008), con un alto índice de efectividad entre otros; sin embargo suelen ser tratamientos muy costosos. Debido a esto, surge la biosorción como un proceso alternativo, económico y con impacto ambiental favorable.

2.3.1 Biosorción

Antes de definir la biosorción se define la adsorción, ya que es el principal tratamiento convencional para las aguas residuales coloridas, y en el que se basa la biosorción.

La adsorción es la remoción, por adherencia, de las impurezas (líquidas, gases, materia suspendida, coloides, moléculas, átomos e iones disueltos) de la sustancia en la *superficie* (que incluye los poros o superficie interna) del *sorbente* (interface entre dos fases), (Ho *et al.*, 2002). Por lo contrario, la *absorción* es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase penetran casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose una "solución" con esta segunda. El proceso de intercambio iónico supone un intercambio de una sustancia o ión por otra sobre la superficie del sólido, se puede considerar como un proceso de sorción (Anónimo, 2011).

Cabe mencionar que 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 (Figura 7).



Diferentes procesos de sorción (Appelo and Postma, 1993)

Figura 7. Procesos de sorción.

Los principales tipos de adsorbentes son: carbón activado, resinas adsorbentes de intercambio iónico, óxidos metálicos, hidróxidos, carbonatos, arena y silica Gel.

La *biosorción* es la captación de compuestos por medio de una biomasa (viva o muerta), a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico, involucrando una fase sólida (adsorbente) y una fase líquida (disolvente) que contiene las especies que van a ser adsorbidas (adsorbato)(Aguilar *et al.*, 2007).

Las ventajas de este proceso son muchas:

- ♣ Bajo costo
- ♣ Alta eficacia
- ♣ Minimización de los lodos tanto biológicos como químicos
- ♣ No requiere la adición de nutrientes
- ♣ Regeneración del biosorbente y la posibilidad de recuperación del contaminante.

Las ventajas utilizando biomasa viva o inerte son las siguientes:

- ♣ Se auto-restablecen mientras crecen aunque lleguen a la saturación.
- ♣ Se pueden emplear dos ó más organismos de una sinergia.
- ♣ Mejora cepas mediante el aislamiento de mutantes o la manipulación genética.

Las principales desventajas de este tratamiento se encuentran principalmente en la utilización de biomasa viva las cuales se describen a continuación (Driss, 2010).

- ✖ *Toxicidad*, pueden tratar los efluentes contaminantes a bajas concentraciones, o bien en cultivos más resistentes a los contaminantes.
- ✖ Necesidad de nutrientes para el crecimiento.
- ✖ Probabilidad de formación de complejos con los productos metabólicos de las células.
- ✖ Formación de uniones intracelulares de la biomasa viva con el contaminante, limitando la recuperación del contaminante por desorción.
- ✖ Dificultad al aplicar el modelo matemático.

La biomasa inerte presenta una serie de ventajas:

- * Independiente del crecimiento ya que no necesita nutrientes.
- * Resiste la toxicidad
- * Proceso rápido y de mucha eficacia en la retirada de contaminantes de efluentes debido al comportamiento de la biomasa como intercambiador iónico entre otros.
- * Recuperación más factible del contaminante ya que no lo integra a su función metabólica.

De los inconvenientes que presentan dos son muy notables:

- ✖ La rápida saturación de la biomasa.
- ✖ Que el pH sea inadecuado durante el proceso.

La *biosorción* es de gran interés, ya que ayuda a remover distintos contaminantes, a través de materiales naturales renovables de bajo costo, que posean características adecuadas como materiales biosorbentes (Tiwari *et al.*, 1998), tales como residuos agrícolas, etc. (Hormaza-Suarez, 2009). Además, estos procesos pueden producir una alta calidad de los efluentes tratados, convirtiéndose en una alternativa interesante para el

tratamiento de aguas contaminadas, sobre todo si se cuenta con adsorbentes de bajo costo.

2.3.2 Etapas de la biosorción

La biosorción es de fácil aplicación y eficiente. Para lograr sus objetivos es necesario que el biosorbente se encuentre en las mejores condiciones para optimizar su eficiencia de acuerdo a las necesidades particulares del medio en que ha de aplicarse, para ello la investigación previa debe seguir un estudio disciplinado en las siguientes etapas (Garg *et al.*, 2004)(Figura 8).

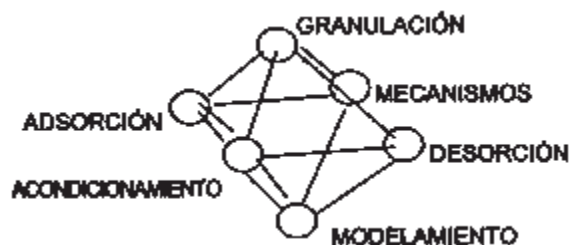


Figura 8. Esquema, Etapas de la biosorción (Flores-Vásquez, 2001).

2.3.3 Acondicionamiento

En esta etapa se establecen las condiciones iniciales para las pruebas de biosorción, como la química en solución de las especies metálicas, las características fisicoquímicas del adsorbente y el estudio del pH óptimo de la biosorción y la temperatura adecuada (Flores-Vásquez, 2001).

2.3.4 Granulación

Determina la eficiencia del proceso desde el acondicionamiento del adsorbente, hasta la condición física del adsorbente en tamaño o porosidad, permite un área efectiva para la adsorción, si la adsorción es solamente superficial, los tamaños más pequeños de partícula proveerán mayor área adsorbente; sin embargo, es importante que el tamaño se adecúe al sistema, en una columna de flujo continuo, partículas muy pequeñas limitan el flujo del efluente, asimismo partículas muy grandes no

proveen un contacto adecuado entre las especies metálicas y los sitios de sorción (Flores-Vásquez, 2001).

2.3.5 Adsorción

Es la primera parte del proceso de biosorción, en el cual se evalúan las condiciones predeterminadas en el acondicionamiento para remover las especies coloridas del efluente; su eficiencia debe garantizar cumplir con las normas legales. Se establece el pH y T adecuados, sus principales parámetros de estudio son (Flores-Vásquez, 2001): las concentraciones del bioadsorbente y la especie colorida en solución. La capacidad máxima de adsorción y el tiempo adecuado para el proceso dados en la cinética de biosorción.

2.3.6 Mecanismos

Describen cómo se da el intercambio o enlace del colorante con el biosorbente; se postulan dos principales:

Fisisorción: tiene lugar debido a las fuerzas de Van der Waals, mediante interacciones débiles de tipo dipolar, o por atrapamiento en tamices moleculares, ya que la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase. Es considerada como la biosorción “ideal” (Aguilar 2010).

Quimisorción: se da cuando el biosorbato sufre una interacción química con el biosorbente, es llamada como biosorción activa ya que incluye el intercambio iónico, coordinación, quelatación; e involucra altas energías de enlace entre el biosorbente y el biosorbato.

La complejidad de los biomateriales puede generar mecanismos simultáneos de quimisorción/fisisorción, estos se verifican en las cinéticas y equilibrio de biosorción (Flores-Vásquez, 2001).

Los objetivos de los mecanismos son:

- ☉ Manipular las propiedades de la biomasa y optimizar el proceso a nivel molecular.
- ☉ Desarrollar materiales análogos y activar materiales potenciales.

El proceso de biosorción se puede evaluar y describir por ecuaciones matemáticas, mediante diferentes modelos; dichos modelos desarrollados indican las condiciones óptimas y además predicen condiciones en el rango de las pruebas realizadas, describiendo dos aspectos principales de la biosorción:

- ☉ La cinética o dinámica de la biosorción corresponde al estudio de la cantidad que se adsorbe en el tiempo (q y t), y los modelos matemáticos desarrollados son conocidos como modelos cinéticos.
- ☉ Dependiendo del tipo de adsorbente puede ser el desarrollo más o menos complicado (Flores-Vásquez, 2001).

En el proceso de adsorción, las moléculas de adsorbato se difunden sobre las partículas del adsorbente, para ocupar completamente los sitios activos de adsorción. Esto es debido a la estructura del adsorbente, a la capacidad de adsorción en equilibrio (basado en un tiempo de contacto), es decir, a la velocidad con la cual la molécula específica pasa de la fase líquida a la fase sólida (Aguilar, 2010). Además, el transporte de la molécula específica hacia los sitios de adsorción implica varias etapas y diversos mecanismos de difusión externa (a través de la película líquida) e interna (poro o superficial) (Slejko, 1985; Weber1972).

- a) Transporte del adsorbato, o soluto, en la fase líquida. Usualmente es rápido debido a la agitación.
- b) Transporte a través de la película fija o capa superficial del líquido en el exterior del adsorbente (difusión de la película).
- c) Difusión del adsorbato dentro de los poros del adsorbente (difusión del poro), exceptuando la pequeña cantidad de adsorción que ocurre

en la superficie externa del adsorbente después del transporte a través de la capa exterior. La difusión en el poro puede llevarse a cabo de dos maneras: difusión en el líquido dentro del poro y/o en sitios activos a lo largo de la superficie de las paredes del poro (difusión superficial).

- d) Adsorción del soluto en la superficie interna del adsorbente. El soluto es adsorbido en los poros internos del material.

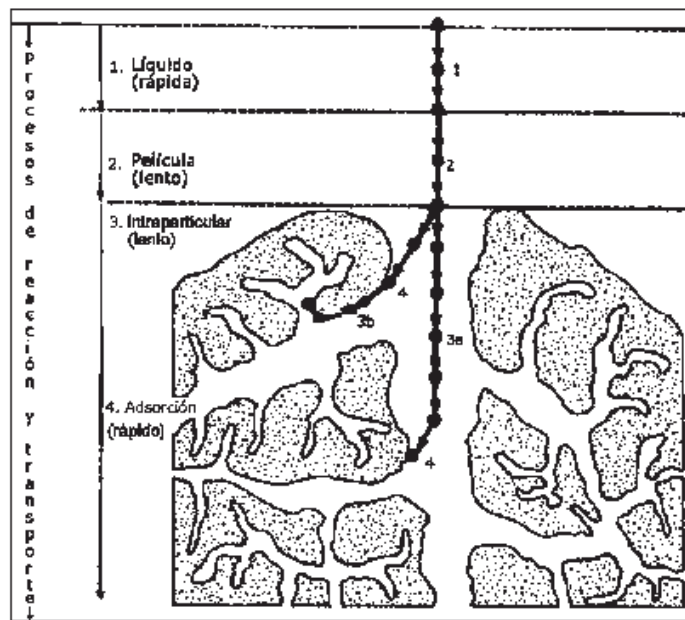


Figura 9. Procesos de transporte en adsorción mediante adsorbentes microporosos (Weber y Smith, 1987).

2.3.7 Factores que intervienen en el proceso de biosorción

Al igual que muchos procesos la biosorción se ve afectada por una serie de factores que pueden favorecerla o limitarla teniendo en cuenta dos factores principales:

Factores internos de sistema adsorbato-adsorbente, como son la composición fisicoquímica del adsorbato que determina el mecanismo de la biosorción, la cantidad y la concentración de ambos (Ramos, 2010).

Factores externos al sistema adsorbente-adsorbato, como el pretatratamiento, el tiempo de contacto, el sistema de contacto, en discontinuo (reactor tipo batch) o en continuo (filtros tipo columna); en discontinuo se ve afectado por la velocidad de agitación y en el filtros tipo columna por el caudal del agua a tratar, la temperatura del medio, la composición de la solución problema que además del adsorbato puede tener más contaminantes que interfieran en la adsorción (Driss, 2010).

El pH

Entre los factores anteriores el pH también es un factor que afecta, ya que ambos tanto el adsorbato como el adsorbente, participan en manera directa o indirecta en el resultado final de la biosorción así como en la calidad final del agua (Ramalakshm, 2009). Hormaza y Suárez (2009), aseguran que los porcentajes de remoción difieren significativamente en cuanto el medio sea ácido o básico en relación adsorbente-adsorbato.

Concentración del adsorbente y del adsorbato

La concentración del adsorbente y del adsorbato influye de manera directa en la eficacia de la adsorción. Al aumentar la concentración del adsorbente aumenta la eficacia de adsorción (remoción del colorante), ya que se incrementan los sitios activos que capturan al adsorbato, sin embargo, no siempre al aumentar la concentración sigue siendo buena la eficiencia, ya que llega haber competencia por el adsorbato al incrementar los sitios activos del adsorbente pero no así el adsorbato. Por el contrario al colocar una mayor concentración del adsorbato (colorante), se ve incrementada la capacidad de adsorción hasta llegar a una saturación en donde el adsorbente no puede remover más el adsorbato.

2.3.8 Isotermas de sorción

El comportamiento a través de las isotermas de sorción, describe la cantidad de adsorbato adherido sobre la superficie del sólido, en función

de la cantidad inicial o de la concentración en equilibrio del mismo, siempre a temperatura constante, representando uno o más de los siguientes fenómenos: captación en multicapas y condensación en poros o capilares (Salinas, 2011).

2.3.9 Tipos de isothermas

La IUPAC reconoce 6 tipos de isothermas de adsorción (Sing *et al.*, 1985): a continuación mostrados en la Figura 10.

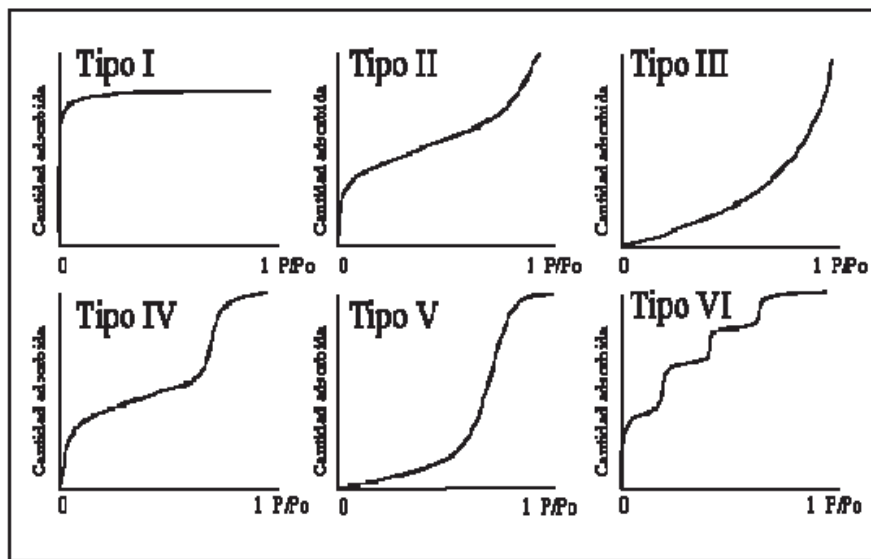


Figura 10. Tipos de isothermas (García *et al.*, 1999).

Isoterma Tipo I: La adsorción se produce a presiones relativas bajas. Características de los sólidos microporosos.

Isoterma Tipo II: Característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como carbón activado.

Isoterma Tipo III: Se da cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Ejemplo: adsorción de agua en carbón grafitizado.

Isoterma Tipo IV: Característica de sólidos mesoporosos. Hay un incremento de cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado de multicapas.

Isoterma Tipo V: Es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la isoterma tipo III, en que el tramo final no es asintótico.

Isoterma Tipo VI: Es un tipo de adsorción en escalones, ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme, siendo poco común. Ejemplo: adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

La forma de la isoterma nos puede dar alguna indicación sobre el tipo de porosidad del sólido (Salinas, 2011).

2.3.10 Modelos de isothermas

La adsorción de un contaminante ha sido evaluada mediante la utilización de modelos de isothermas para determinar la concentración y efecto de adsorción para los cuales se han descrito distintos modelos (Figura 11):

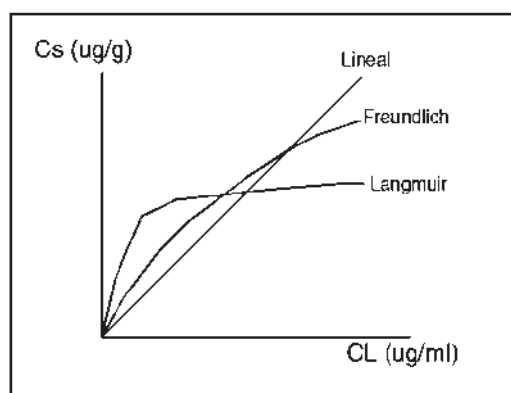


Figura 11. Modelos de isothermas (Salinas, 2011).

A. Isoterma de Freundlich; su ecuación es una de las primeras propuestas para relacionar la cantidad adsorbida con la concentración del material en la solución (Martín, 2008).

$$m = Kc^{1/n}$$

m= masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente.

K y n= constantes.

La isoterma de Freundlich, es el modelo más utilizado como modelo de isoterma no lineal, ya que ha demostrado ser termodinámicamente riguroso, supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto, por lo que se lleva a cabo la formación de múltiples capas (Kuleyin, 2006). Para aplicar la isoterma de Freundlich hay que tener en cuenta las siguientes hipótesis:

- a) No hay asociación de moléculas después de ser adsorbidas en la superficie del material.
- b) No hay quimisorción.

La ecuación que describe este modelo relaciona la distribución de un soluto con los coeficientes de actividad y refleja las interacciones intermoleculares del soluto en ambas fases, utilizándose exclusivamente para presiones bajas. Este modelo no permite representar el caso de adsorción competitiva cuando la molécula específica esta en presencia de otras sustancias, ni tampoco se ajusta si se tiene una alta concentración de adsorbato (Salinas 2011). La ecuación es:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$$

Donde:

q_e = concentración de soluto adsorbido por peso de adsorbente.

C_e = concentración de soluto en el equilibrio.

K_F , $1/n_F$ = constantes características del sistema.

Al graficar $\log q_e$ versus $\log C_e$ se obtiene la ecuación de una recta en la que $1/n$ es la pendiente y $\log K$ la ordenada en el origen.

B. Isoterma de Langmuir es más acertada para la interpretación de los datos que la de Freundlich.

La isoterma de Langmuir, es la ecuación de isoterma más ampliamente usada para modelar en el equilibrio, la cual es, válida para sorción en monocapa sobre una superficie de un número finito de sitios idénticos.

Para aplicar la isoterma de adsorción de Langmuir hay que tener en cuenta las siguientes consideraciones (Martín, 2008):

- a. La superficie de adsorción es uniforme.
- b. Se forma una sola capa de moléculas adsorbidas (monocapa).
- c. No hay interacción entre las moléculas adsorbidas, es decir, la velocidad de adsorción por el centro activo es uniforme.
- d. Todas las moléculas de adsorbato se adsorben siguiendo el mismo mecanismo.
- e. Las moléculas adsorbidas no tienen movimiento sobre la superficie.

Estas hipótesis configuran la denominada “superficie ideal”, que se caracteriza por una entalpía molar de adsorción constante e independiente del grado de recubrimiento u ocupación de la superficie.

Langmuir consideró que en el sistema constituido por una superficie sólida y un gas, las moléculas del gas chocarían continuamente con la superficie, y una fracción de ellas quedaría adherida al sólido. Sin embargo, debido a su energía cinética y vibracional, las moléculas con más energía se desprenderían continuamente de la superficie. Por tanto en estado estacionario se alcanza el equilibrio cuando la velocidad con la que las moléculas se adsorben (chocan y adhieren) es igual a la velocidad a la que se desprende de la superficie. El proceso puede asimilarse a una reacción reversible entre el adsorbato y los centros activos de la superficie sólida (Martín, 2008). El modelo de Langmuir se ha modificado al igual que el de Freundlich quedando la siguiente ecuación para la isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{e \max} b C_e}{1 + b C_e}$$

Donde:

q_e = Cantidad de soluto adsorbido por peso unitario de sorbente, (mg/g).

$q_{e \max}$ = Capacidad máxima de sorción, (mg/g).

C_e = Concentración al equilibrio, (mg/L).

b = Constante relacionada con la energía o entalpía neta (ΔH) de adsorción.

C. Isoterma de Langmuir-Freundlich

Este modelo ha sido usado extensivamente en numerosas investigaciones, describe una adsorción fuerte sobre superficies heterogéneas. A bajas concentraciones del adsorbato se reduce la isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones de adsorbato predice una capacidad de adsorción en monocapas característica de la isoterma de Langmuir.

La ecuación que representa al modelo es la siguiente (Torres et al., 2007).

$$q_e = \frac{q_m b C_e^{1/n}}{1 + b C_e^{1/n}}$$

Donde:

q_e = Cantidad de soluto absorbido por peso unitario de sorbete, (mg/g).

C_e = Concentración de soluto en el equilibrio (mg/L).

b = Constante relacionada con la energía o entalpía neta (ΔH) de adsorción.

2.3.11 Biosorbente

Biosorbente para términos técnicos es la fase en que se concentra el biosorbato. En donde el biosorbato es la sustancia que se concentra en la superficie o se biosorbe.

Dentro de los biosorbentes mas utilizados por la biosorción se encuentran los polímeros de origen biológico, llamados biopolímeros; estos, son

especies químicas de alto peso molecular, gran tamaño y forma predominantemente alargada que forman parte de las paredes celulares de células animales y vegetales siendo los principales responsables de la capacidad biosorbente de la biomasa (Cañizares-Villanueva, 2000).

Una gran variedad de vegetales contiene celulosa, es el biopolímero más abundante en la naturaleza cuya unidad monomérica es la glucosa (Cañizares-Villanueva, 2000).

Las capacidades y características generales de sorción de este tipo de materiales se derivan de sus compuestos poliméricos (en orden aproximado de abundancia): celulosa, hemicelulosas, pectina, lignina. (Kumar, 2006), los cuales son componentes de la fibra dietética (FD).

2.3.12 Características y propiedades de los biopolímeros

La FD (fibra dietética)

La FD , se encuentra integrada por la fibra soluble (FS) y la fibra insoluble (FI), las cuales tienen características químicas diferentes y fibra dietética total (FDT) es la suma de la FS más la FI (Martínez-Flores, y Figueroa, 2008), se clasifica en base a la solubilidad en agua de sus componentes. Dentro de las fibras solubles encontramos a las pectinas, los β -glucanos, las gomas (Ramírez y Pacheco-de Delahaye; 2009), la inulina, mucílagos (Martínez-Flores, y Figueroa, 2008) y agentes quelantes como los fitatos (Priego-Mendoza, 2007), mientras que a la FI la conforman la hemicelulosa, celulosa lignina, el almidón resistente (Martínez-Flores, y Figueroa, 2008), compuestos fenólicos como los taninos y estructuras lipídicas como las ceras, suberinas y cutinas (Priego-Mendoza, 2007).

La pectina presente en algunos biosorbentes como las cáscaras de cítricos, juegan un papel importante en la biosorción (Cameron y col., 2008; Taghi-Ganji y col., 2005; Cohen-Shoel, 2002). Funcionan como un adhesivo estructural en la pared celular de frutas y vegetales, las cuales constan de

un fragmento estructural de una cadena de ácido poligalacturónico. Es así como los grupos carboxilo (Figura 12) en las pectinas pueden ser parcial o totalmente neutralizados, los cuáles son responsables de la unión o biosorción del colorante, lo cual determina las propiedades de intercambio catiónico de las pectinas (Dronnet y col., 1996).

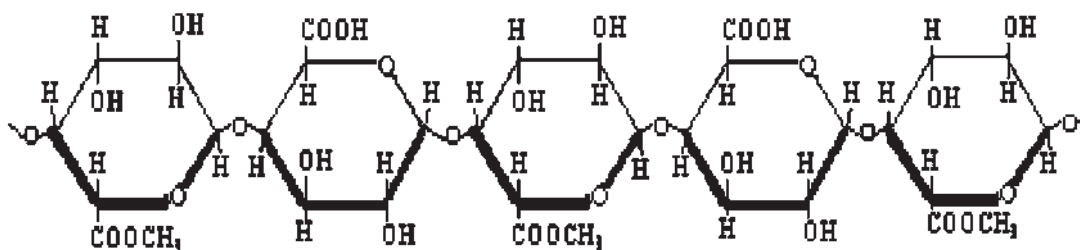


Figura 12. Estructura de la celulosa.

Fibra Detergente neutra (FDN)

La FDN o “paredes celulares” cuantifica a la hemicelulosa, celulosa y lignina. Ésta, suministra la mejor estimación del contenido total en fibra del alimento (García *et al.*, 2003).

Hemicelulosa es un heteropolisacárido de gran abundancia en las plantas. Se clasifican en pentosas y hexosas, como las aldopentosas y alдахexosas, debido al grupo carbonil terminal libre y varios grupos hidroxilos en cada una de las unidades de monosacáridos de la cadena base así como las ramificaciones. Por lo tanto pueden experimentar reacciones debidas a la presencia de estos grupos, como oxidación, nitración, acetilación debido a la presencia del grupo carbonilo, o reacciones de hidrólisis en medio ácido y enzimático debido a la presencia del enlace glicosídico.

Fibra detergente ácida (FDA)

Esta fracción corresponde a la porción de celulosa y lignina. Cuanto mayor es el contenido en FDA menor es la digestibilidad del alimento y la energía que contendrá (García *et al.*, 2003).

Lignina

La lignina es un polímero componente de las paredes celulares que suministra rigidez y soporte estructural a las plantas, y que no puede ser digerido por las enzimas del animal ni del humano (García *et al.*, 2003) (Figura 13).

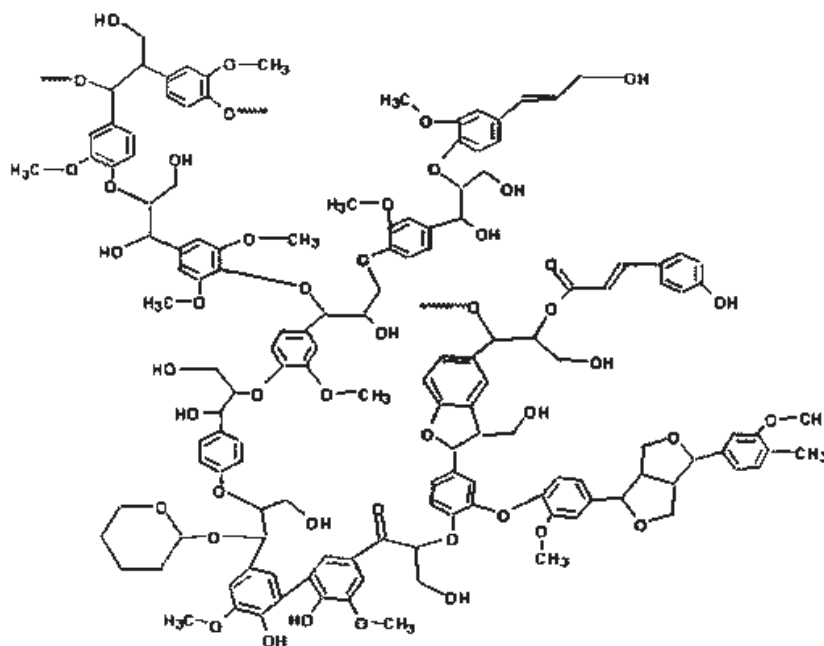


Figura 13. Estructura general de la lignina.

La celulosa

La Celulosa es la principal componente de las paredes celulares de las plantas, ocupando cerca del 33 por ciento de toda la materia vegetal. Es un polímero natural, constituido por una larga cadena de carbohidratos polisacáridos. La estructura de la celulosa, antes descrita (Figura 12), se forma por la unión de moléculas de β -glucosa a través de enlaces β -1,4-glucosídico, lo que hace que sea insoluble en agua, tiene una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa, haciéndolas muy resistentes e insolubles al agua. De esta manera, se

originan fibras compactas que constituyen la pared celular de las células vegetales, dándoles así la necesaria rigidez (Driss, 2010; Pinzón-Bedoya, 2005).

Entre los materiales que son buenos biosorbentes y por ende poseen una adecuada capacidad de adsorción del contaminante, se pueden mencionar entre otros, el bagazo de la caña de azúcar (Al-Asheh *et al.*, 2000), la corteza de plátano, (Aoyama *et al.*, 2000), la cáscara de arroz (Feng-Qingge *et al.*, 2004), la fibra de coco (Namasivayam y Kadirvelu, 1999; Kadirvelu y Namasivayam., 2003) así como también las hojas muertas de *Posidonia oceánica* (Pinzón-Bedoya, 2005), algas pardas como *Sargassum* sp. (Higuera *et al.*, 2005), arcilla (Tuesta, 2005), arcilla bentonita (Tahir y Rauf, 2006), huesos de aceituna (Driss, 2010), residuos de café (Ramos, 2010), cáscara de naranja y tamarindo (Aguilar, 2010), entre otros. Para colorantes sintéticos Sumanjit (2007) añade un abanico enorme de biosorbentes provenientes de los residuos agroindustriales y del estiércol de vaca, cáscaras de cacahuates y de guisantes, hojas de té usadas, carbón activo obtenido de paja de trigo, y cenizas residual de hornos de leña para la absorción de tintes de carácter ácido usados en la industria textil, papel, plástico, cosmética (acid violet 17, acid violet 49, acid violet 54, acid blue 15, acid red 119), obteniendo resultados positivos en todos los casos.

2.3.13 El limón como biosorbente

El uso básico de la cáscara de limón es la producción de aceites esenciales y pectinas. Experimentos recientes han mostrado que la cáscara de limón remueve metales como plomo y colorantes (Millán, 2009).

Se ha demostrado que la pectina presente en algunos biosorbentes, cómo las cáscaras de cítricos, juegan un papel importante en la biosorción de metales como el plomo, cadmio, cobre, níquel, zinc y estroncio, entre otros (Aguilar, 2010).

Características del limón criollo (Citrus aurantifolia Swingle)

Pertenece a la familia de las *Rutaceae*; es un árbol vigoroso, de porte erguido, con brotes color púrpura que después cambian a verde; sus hojas están alternas, relativamente pequeñas en comparación con otros cítricos (5 a 7 cm de longitud) y con pecíolos estrechamente alados, aromáticos. Flores en grupos de 2 a 7 en la axila de las hojas, muy aromáticas, blancas.

El fruto es pequeño, con alrededor de una a dos pulgadas de diámetro y es redondo. Su pulpa es verde-amarillenta, jugosa, con semillas y más ácida que las limas. La fruta tiene una corteza suave y con una piel verde cuando está inmadura y más amarilla en su madurez, con una papila apical.

Los usos del limón son variados y van desde gastronómicos, medicinales hasta cosméticos, y de la planta misma se utilizan tanto las hojas como de la fruta el jugo y la cáscara para obtención de aceites esenciales, por tanto es un fruto con infinitud de usos, en diversos ámbitos.

El limón mexicano fresco prácticamente en su totalidad se consume en el país, con exportaciones marginales menores al 4% de la producción. El aceite esencial destilado es el principal subproducto de exportación, la cual se hace a través de grandes comercializadoras internacionales que a su vez lo venden a las grandes refresqueras (Puente, 2002). Siendo Michoacán el segundo estado productor de limón criollo en México, contribuyendo entre 350 y 405 mil toneladas por año y el primer procesador de aceite esencial. Los municipios involucrados en la producción de este fruto son principalmente Aguililla, Apatzingán, Tepalcatepec, Buena Vista y Parácuaro (Cruz-Urbina, 2003).

2.3.14 Acondicionamiento de los biosorbentes

De los compuestos adsorbentes como son las cáscaras de cítricos y residuos de otros materiales orgánicos se ha buscado potencializar sus áreas de adsorción o sitios adsorbentes con sales de hierro debido a que Huang y Huang (1996) afirmaron que el pre-tratamiento de la biomasa elimina las impurezas de la superficie por lo que deja expuesto a los grupos funcionales mejorando la unión del colorante con el biosorbente (Popuri et al., 2007). Muchos de estos materiales contienen grupos funcionales asociados a proteínas, polisacáridos, lignina y celulosa como principales elementos constitutivos, se cree que en la remoción del colorante ocurren procesos de sorción, involucrando dichos grupos funcionales (López-Leal, 2009). Salinas (2011), indica que la sorción de tartrazina con zeolita modificada con FeCl_3 , presenta una mayor capacidad de sorción, que la zeolita modificada con otros cationes. La zeolita acondicionada con Fe, adsorbe el índigo carmín, de manera considerable en relación con el material sin acondicionar (Olguín, 2010).

3. Hipótesis

En este trabajo se plantea la hipótesis de que los Residuos de limón modificados con FeCl_3 presentan mayores capacidades de biosorción comparados con el residuo de limón sin modificar.

4. Objetivos

4.1 Objetivo general:

Evaluar la capacidad de remoción de colorantes sintéticos de uso alimenticio en un agua acondicionada tipo residual, utilizando como biosorbente la cáscara de limón tratada con sales de hierro en un sistema tipo lote.

4.2 Objetivos específicos:

- Determinar el comportamiento de la cinética y el equilibrio de los diferentes sistemas adsorbato-biosorbente bajo estudio en operaciones tipo lote (batch).
- Además, se deben evaluar los efectos que causan diferentes variables del proceso, como pH y la concentración, para obtener parámetros básicos que nos permitan determinar la factibilidad de su aplicación en corrientes reales de desecho.

5. Metodología

La metodología para la parte experimental se presenta a continuación en la Figura 14.

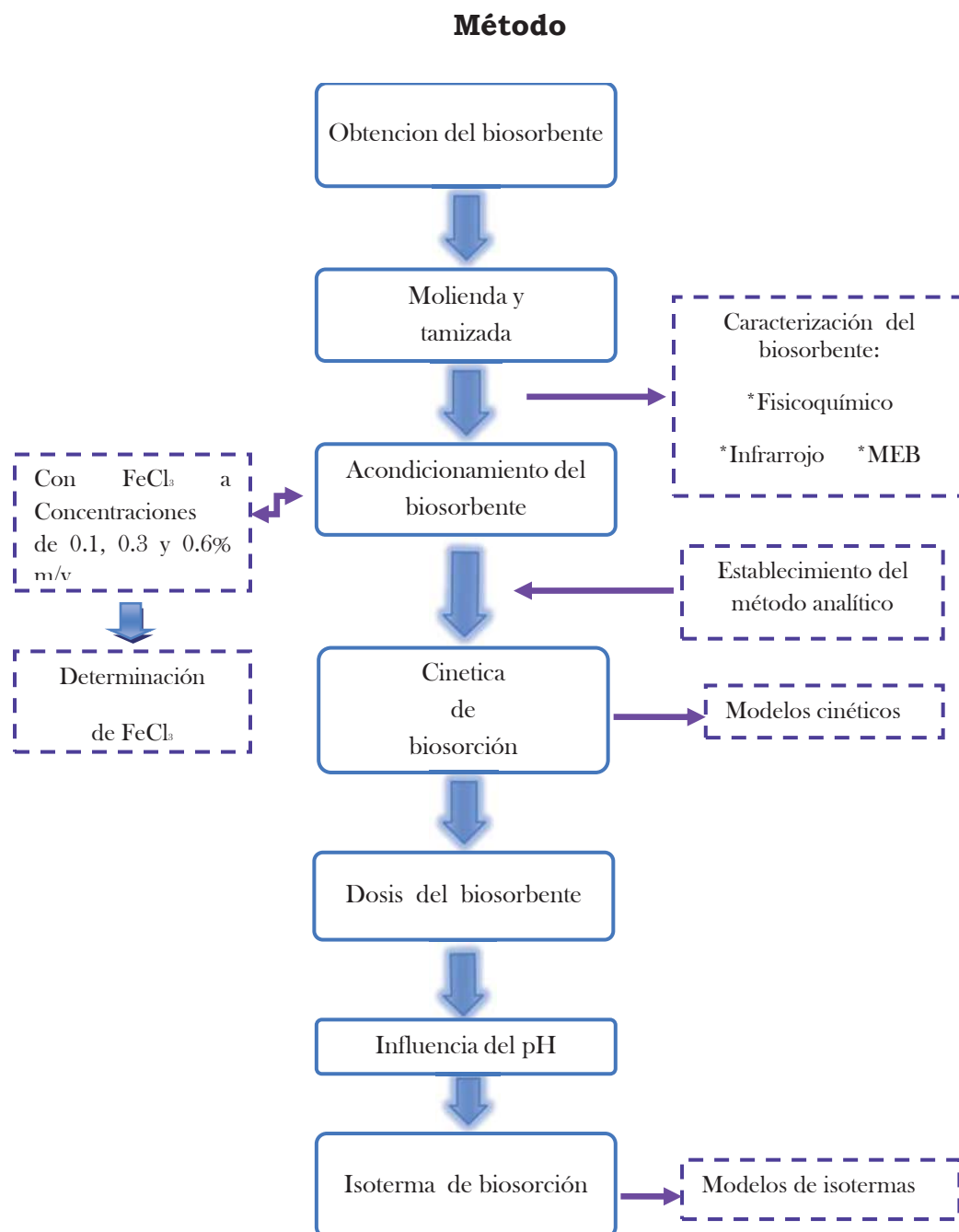


Figura 14. Metodología parte experimental.

5.1 Obtención del biosorbente

Limón criollo: Los residuos de limón fueron recolectados de la industria DANISCO MEXICANA S.A. de C.V. ubicada en el municipio de Apatzingán, en el Estado de Michoacán de Ocampo. Estos residuos consisten en el bagazo y la cáscara del limón, los cuales serán usados de manera conjunta para los estudios de biosorción de colorantes sintéticos de grado alimenticio.

La cáscara de limón lleva un tratamiento previo, se lleva a una solución alcalina de hidróxido de calcio y sodio durante 12 h, de ahí se pasa a secar a 200 °C.

5.2 Molienda y tamizado:

Posterior a la recolección, los residuos fueron molidos y tamizados con mallas de 1 mm; ya que es la medida de partícula más apta para el biosorbente, de acuerdo con estudios preliminares.

5.3 Caracterización de los residuos de limón

Obtenido el tamaño de partícula se caracterizó el biosorbente, con la finalidad de definir las características de los residuos de limón como material adsorbente. Los experimentos de retención de colorantes sintéticos de uso alimentario, se favorecen con la presencia de algunos de los biopolímeros como son la pectina, celulosa, hemicelulosa, lignina, etc.

5.3.1 Caracterización fisicoquímico de los residuos de limón

Para determinar la presencia de los grupos de biopolímeros se caracterizaron los residuos de limón mediante un análisis fisicoquímico, tal como se muestra en la Tabla 12.

Tabla 12. Caracterización fisicoquímica del RL (Marín, 2010).

Componente	Método	Bibliografía
Humedad	AACC(2000)	(Marín 2011)
Cenizas	AACC(2000)	(Marín 2011)
FDT	Enzimático de Proskey	(Proskey <i>et al.</i> ,1998)
Fibra soluble	Enzimático de Proskey	(Proskey <i>et al.</i> ,1998)
Fibra insoluble	Enzimático de Proskey	(Proskey <i>et al.</i> ,1998)
Celulosa	Van Soest(1963)	(Marín 2011)
Hemicelulosa	Van Soest(1963)	(Marín 2011)
Lignina	Van Soest(1963)	(Marín 2011)
Pectina	Carré y Haynes	(Kira <i>et al.</i> ,2002)
Carbohidratos totales	Clegg-Anthrone (1956).	(Marín 2011)
Proteínas totales	AACC(2000)	(Aguilar 2010)

5.3.2 Espectrofotometría de infrarrojo

Nos proporciona gran información sobre las propiedades internas de un compuesto como composición química, impurezas, interacción entre sustituyentes, análisis de grupos funcionales, etc., por lo que es de gran importancia en análisis cualitativo. Esta técnica también es útil para análisis cuantitativo, dado que por su gran selectividad se puede cuantificar una sustancia en una mezcla compleja sin la realización de mucho trabajo previo de preparación. Este estudio de FTIR fue realizado en nuestros biosorbentes previos al contacto con el colorante y posteriores al contacto con el colorante. El procedimiento a seguir es el siguiente:

- a) Preparación del biosorbente. Se colocó 1g del biosorbente natural con 100mL de la solución colorida en un tubo falcón. Se llevó a agitación en baño tipo bach a tiempos de cinética de adsorción tomadas a 125 rpm a 25°C. Se retiró y se filtró, llevando los residuos a secar a 60 °C por 18h. Posteriormente, los residuos fueron molidos hasta polvo. EL análisis fue realizado para cada uno de los colorantes Az-1, Ama-5 y Ro-6, y también con los residuos modificados con hierro.

- b) Preparación de pastillas para el análisis de espectrofotometría de infrarrojo. Se pesaron 0.02g de muestra + 0.3g KBr, pasando a comprimir con una fuerza de 3 ton durante 1min. Las muestras se analizan con el espectrofotómetro de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR), marca Bruker® Modelo Tensor 27. El rango de frecuencias que se emplea es fue el comprendido entre 200 y 4000 cm^{-1} (Figura 15).



Figura 15. Espectrofotómetro FTIR

5.3.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB) de los residuos de limón

El análisis por microscopía electrónica de barrido nos proporciona datos para la caracterización de los materiales a tratar, determinando su morfología superficial (Quaiser, 2009). Se usa el equipo JMS-6400, Marca: JEOL®, con un detector para microanálisis marca Bruker® Modelo X FLASH 4010 MEB, dicho análisis se llevó a cabo en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la U.M.S.N.H. con su respectivo análisis de componentes superficiales (Marín, 2010).

5.4 Acondicionamiento del residuo de limón (RL)

A continuación los residuos de limón fueron sometidos a una solución de FeCl_3 para aumentar su capacidad de retención. Se pesaron 5 g de residuos de cada tipo y se pusieron en 75 mL de una solución de FeCl_3 al 0.1, 0.3 y 0.6% m/v, posteriormente se pusieron en agitación por 24 h. Los

residuos se filtraron, y se lavaron cinco veces con agua destilada, se secaron por 12 h a 60°C, se empacaron en bolsas de celofán para su conservación.

5.4.1 Determinación de hierro

La determinación de hierro (Fe), se hizo con la finalidad de comprobar su retención a las diferentes diluciones [0.1 (RL-1), 0.3 (RL-3), y 0.6 (RL-6), %, m/v] con los residuos de limón.

Para ello se pesó 1 g de muestra (RL), se colocó en un matraz Erlenmeyer de 125 mL, posteriormente se le agregaron 8 mL de HNO_3 ultrapuro, y 2 mL de H_2O_2 al 33%, el matraz se tapó y se puso en digestión a una temperatura de $50^\circ\text{C} \pm 10$ por 24 h. En seguida el producto de la digestión fue filtrado y aforado a un volumen de 100 mL. Posteriormente se analizó con el espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) marca PerkinElmer® modelo AANALYST 200 (Figura 16) (Marín, 2010).



Figura 16. Espectrofotómetro de absorción atómica.

5.5 Establecimiento del Método analítico

Barrido de colorantes

El barrido de colorantes, es el método mediante el cual el espectro Uv-Vis (Ultravioleta Visible), determina la longitud de onda (λ) a la cual será leído el colorante, en el cual se realizó lo siguiente:

- * Preparación de soluciones a una concentración de 50 mg/L, a diferentes valores de pH, leer a la longitud correspondiente en el rango del UV, posteriormente realizar la curva comparativa y determinar la longitud a la cual será leída (realizar esto para los tres colorantes), se realizará la curva con el pH inicial.
- * Se realizó en un espectro Uv-Vis, modelo SPECTRONIC 20 GENESYS (Figura 17).



Figura 17. Espectro Uv-Vis

5.6 Experimentos de biosorción

Se realizarán experimentos de adsorción tipo lote en soluciones de colorantes, con RL, a diferentes tiempos de contactos, valores de pH y concentraciones de la solución, con el objetivo de obtener los parámetros de equilibrio de cinética y sorción de cada uno de los sistemas adsorbato-biosorbente en estudios. Estos parámetros incluyen el tiempo al cual se alcanza el equilibrio de cada sistema, así como algunas constantes

cinéticas y de equilibrio del proceso que se obtendrán de ajustar los resultados experimentales a diferentes modelos matemáticos.

5.7 Cinética de sorción

Es realizada para saber el tiempo de equilibrio en el cual el biosorbente absorbe el colorante en una mayor concentración. Para lo que realizó con RL-Nat, RL-1, RL-3 y RL-6(biosorbente), con los colorantes Ama- 5, Az -1 y Ro- 6.

Se colocaron 100 mg de muestra de biosorbente(RL), con 10mL de solución a una concentración de 50mg/L, colocadas en tubos falcon a intervalos de tiempo desde 5 min a 8 h, se llevó a agitación de 175 rpm en un termobañó, a temperatura de 25 °C. Posteriormente, después de cada tiempo de contacto se separa el sobrenadante y se guarda en frasco para su posterior análisis para cada colorante por espectrofotometría UV-Vis.

Para la cinética del proceso de adsorción se toman en cuenta los siguientes modelos:

Modelo cinético de primer orden (Lagergren)

Hoy en día se utilizan varios modelos matemáticos empíricos, para determinar los parámetros cinéticos, en varios casos las cinéticas han sido descritas por medio de la ecuación de primer orden de Lagergren (Qiu et al., 2009), la cual se basa principalmente en la capacidad de adsorción del sólido (adsorbente):

$$qt = qe(1 - e^{(-kLt)})$$

Donde:

qe = concentración de soluto removido en el equilibrio por cantidad de adsorbente (mg/g)

qt = concentración de soluto removido en tiempo t por cantidad de adsorbente (mg/g)

KL = constante de velocidad en el equilibrio de pseudo primer orden (min^{-1})

t = tiempo (min).

Modelo de Elovich

El modelo de Elovich o ecuación de Roginsky-Zeldovich, es utilizada comúnmente para determinar la cinética de quimisorción de gases sobre sólidos. Sin embargo, se ha utilizado para describir la sorción de contaminantes en soluciones acuosas y se expresa de la siguiente manera (Quiu et al., 2009):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$

Donde:

q_t = concentración de soluto adsorbido al tiempo t (mg/g)

α = velocidad de sorción inicial (mg/g min)

β = constante de desorción (g/mg)

t = tiempo (min)

La ecuación ha sido simplificada por Chien y Clayton (Ho, 2006) dando la siguiente ecuación:

$$qt = \alpha + 2.303\beta \ln t$$

Modelo de Pseudo-segundo orden

La ecuación de pseudo-segundo orden ha sido considerada como uno de los modelos más apropiados para explicar diferentes sistemas de adsorción. Ho y McKay (2000) derivaron la ecuación de este modelo tomando en cuenta que la velocidad de reacción de pseudo-segundo orden depende de la cantidad de ion metálico divalente, colorantes, herbicidas, aceites y sustancias orgánicas de soluciones acuosas en la superficie del sorbente y de la cantidad del ion metálico o colorante según sea el adsorbato, sorbido en el equilibrio. La sorción en el equilibrio, que es una función de la temperatura, de la concentración inicial del adsorbato, la cantidad de sorbente y la naturaleza de la interacción entre soluto y sorbente. La expresión de velocidad para la sorción está descrita por la siguiente ecuación de forma lineal:

$$t/qt = (1/k_2 qe^2) + (t/qe)$$

Donde:

K_2 = constante de velocidad de adsorción de segundo orden (g/mg h).

qe = concentración del ion adsorbido en el equilibrio (mg/g).

qt = concentración del ion adsorbido a un tiempo dado, t (mg/g).

Si el modelo lineal representa un ajuste con un coeficiente de correlación r^2 cercano a 1, lo más probable es que sea descrito como quimisorción.

Modelo de potencial fraccional

El modelo de potencial fraccional es una modificación de la ecuación de freundlich, (Ho y McKay, 2002), expresada a continuación:

$$q_t = at^b$$

Donde:

qt = capacidad de adsorción dada en tiempo t (mg/g).
 a, b = constante en relación, $b < 1$.

Esta ecuación es generalmente considerada como empírica excepto cuando $b = 0.5$, que es considerada como un modelo de difusión parabólica. La función de a y b como constante, está determinada en relación de la adsorción por unidad de tiempo, cuando $t=1$ (Ho y McKay, 2002).

La forma lineal es expresada a continuación:

$$\ln q_t = \ln a + b \ln t$$

El planteamiento $\ln q_t$ vs $\ln t$ deberá dar una línea en donde la relación de las constantes b y a están determinadas en la pendiente por el intercepto respectivamente (Cortés, 2007).

5.8 Dosis del biosorbente

Se Pesar desde 0.05 g hasta 1 g del biosorbente (en intervalos de 0.1 g) tanto para RL-Nat como para RL-6, se colocan en un tubo falcon con solución colorida a 50 mg/L, se agitan en un termobañó mientras se determina la cinética de adsorción mediante un proceso tipo lotes (batch) a 175 rpm a 25 °C, se centrifuga a 3500 rpm durante 3 min para retirar residuos de pectina y residuos de la cáscara de limón. Leer en espectrofotómetro UV el sobrenadante y se selecciona la dosis de biosorbente más adecuada para la experimentación.

5.9 Influencia del pH

Colocar 0.6 g de biosorbente tanto natural como modificado con 0.6% FeCl₃, correspondiente a la solución colorida del rojo y amarillo, para el azul pesar 0.7g del biosorbente tanto natural como modificado con 0.6% FeCl₃, colocar 10mL de la solución colorida a 100 ppm a valores de pH de 2,4, original, 8 y 10. Se agita en un termobañó mediante un proceso tipo lote (batch) a 175rpm a 25 °C., posterior sacar y separar la solución del residuo, leer la solución ya tratada en espectrofotómetro de UV así como el pH a cada una de las soluciones tratadas.

5.10 Isoterma de sorción

La isoterma de sorción determina la capacidad máxima de adsorción del biosorbente en este caso de la cáscara de limón natural y acondicionada con FeCl₃ al 0.6%, a partir del tiempo óptimo de cinética de adsorción encontrado se colocaron diversas concentraciones de 10 a 90 mg/L en intervalos de 10mg/L para el Ama; de 10-700 mg/L en intervalos de 10 mg/L para Az, y de 10-800 mg/L el Ro, pesando en cada caso 0.6 g del biosorbente para los colores Ama y Ro; y 0.7 g del biosorbente para el Az, colocándose en tubos Falcon con 10 mL de las soluciones coloridas, agitando a 175 rpm a una temperatura constante de 25 °C, trabajando

por lotes durante 5 h con el colorante Am-5, 9 h con el Ro-6 y 18 h con el colorante y Az-1. Después de esto se separaran las fases y se mide la concentración del colorante de cada una de las soluciones así como el pH. Se ajustan los resultados a los modelos empíricos de las isothermas de adsorción como el de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich.

6. Resultados

6.1 Caracterización fisicoquímica de los residuos de limón

La tabla 13 muestra la composición del biosorbente (Residuos de Limón), posee celulosa, hemicelulosa, lignina, pectina, carbohidratos y proteínas, los cuales es deseable que contenga un biosorbente, tal como lo reportan varios autores (Xuan, 2006; Huang y Huang, 1996), confirmando con estos resultados que este biosorbente tiene grupos funcionales asociados a la adsorción de los grupos contaminantes (García-Reyes, 2009) y (Pinzón-Bedoya, 2009).

Tabla 13. Resultados de la caracterización de los residuos de limón.

Componente	%
Humedad	6.9
Cenizas	3.61
FDT	34.19
Fibra soluble	38.37
Fibra insoluble	61.63
Celulosa	8.3
Hemicelulosa	9.6
Lignina	16.1
Pectina	8.6
Carbohidratos totales	4.75
Proteínas totales	9.2

6.2 Espectrofotometría de infrarrojo

La espectrofotometría de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR), muestra de forma cualitativa los grupos funcionales que componen al residuo de limón (RL), dando una forma general de la composición química del biosorbente antes y después del contacto con el FeCl_3 , así como también con los colorantes Am-5, Az-1 y Ro-6. Los resultados son descritos a continuación.

El FTIR del residuo de limón (RL-Nat) y el residuo de limón acondicionado con hierro (RL-FeCl₃), muestran grupos carbonilo (-C=O), hidroxilo (-OH), grupo amino (-NH), (-CH) y (-CO) comprobando la presencia de grupos funcionales en el biosorbente (Marín, 2011; Driss, 2010; Pinzon-Bedolla, 2009; Ramos, 2010); los grupos funcionales y las longitudes de onda se presentan en la Tabla 14.

Tabla 14. Longitudes de onda en FTIR y grupos funcionales para RL-Nat y RL- FeCl₃.

Longitud de onda cm ⁻¹	Grupo funcional
3822.12	-NH
3399.05, 3281.5	-OH
2925.66, 2930.9	-CH
1744.33, 1733.91	-C=O
1450.94, 1452,53	-CH
1105.11, 1106.45	-CO
676.86, 632.44	-NH secundaria

En el espectro del RL-Nat respecto del RL-FeCl₃, se puede observar la coincidencia de los picos para ambos biosorbentes; sin embargo, existe el desplazamiento de las señales correspondientes a la longitud de onda en 3822.12 del grupo -NH (amino), y en 676.86 se observa una disminución en la transmitancia para el grupo N-H, así como un aumento en el porcentaje de transmitancia indicando la interacción del Fe con los grupos funcionales -OH, -CH,-C=O,-CO como se ven en la Figura 18. Un comportamiento similar fue observado en el trabajo de Marín (2011), modificando residuos de limón con Fe, al igual que se describe al tratar biomasa de algunos microorganismos con Fe como lo mencionan Sathiskumar (2008) y Marín (2011).

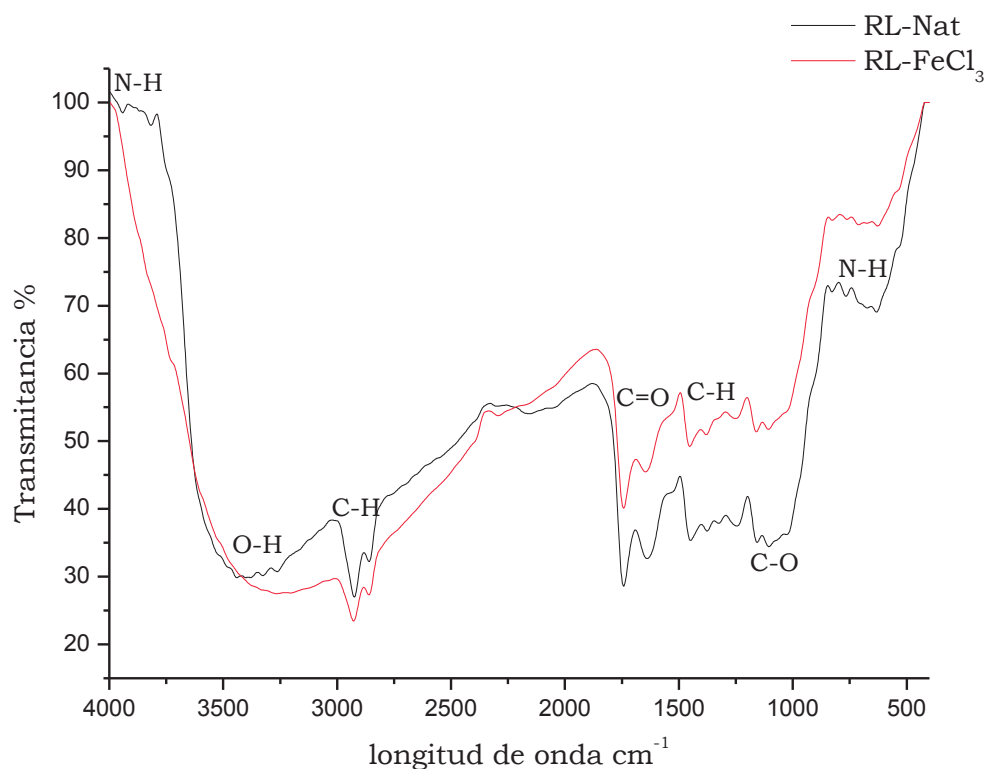


Figura 18. Espectro de residuos de limón natural (RL-Nat) y residuos de limón con hierro (RL-FeCl₃).

En el espectro del FTIR del residuo de limón (RL-Nat) y Amarillo 5 con residuo de limón (Am-5:RL-Nat), se muestra la presencia de los mismos grupos funcionales -NH, -OH, -CH, -C=O, -CO que para el RL-Nat, debido a que el Amarillo-5 (tartrazina), pertenece a los grupos azo los cuales son difíciles de identificar por FTIR (Sócrates, 2000), ya que se presentan en la misma región de los compuestos aromáticos correspondientes a la región de algunos de los grupos pertenecientes al espectro del RL-Nat; los grupos funcionales y las longitudes de onda correspondientes, se presentan en la Tabla 15.

Tabla 15. Longitudes de onda en FTIR y grupos funcionales para RL-Nat y Am-5:RL-Nat.

Longitud de onda cm^{-1}	Grupo funcional
3822.12, 3923.46	-NH
3399.05, 3460.7	-OH
2925.66	-CH
1744.33, 1747.16	-C=O
1450.94	-CH
1105.11, 1163.93	-C-O
676.86, 774.88	-NH Secundaria

Debido a que el Amarillo 5 (tartrazina) es un colorante azo, es difícil identificar por FTIR, ya que no hay bandas características de sus compuestos al ser un grupo con propiedades no polares, tal y como lo describe Hernández (2010), , sin embargo, la máxima absorción de los grupos azo ocurre en la misma región de los compuestos aromáticos. La forma *cis*- de estos compuestos generalmente tienen bandas un poco más fuertes que la forma *trans*-, los compuestos aromáticos azo en su forma *trans*- absorben de 1440 a 1410 cm^{-1} y la forma *cis*- cerca de 1510 cm^{-1} (Sócrates, 2000), se puede observar dicho fenómeno en la Figura 19, confirmando la presencia del Amarillo 5 en la cascara de limón. Llevando a cabo un proceso de sorción entre el residuo y el Amarillo 5.

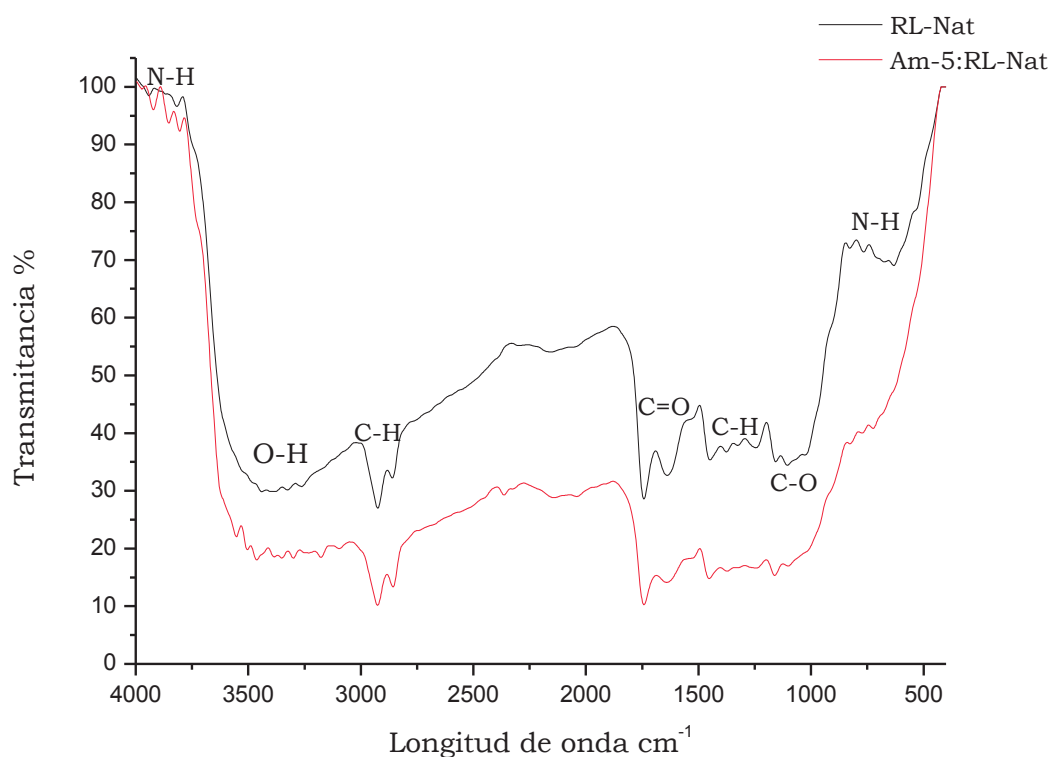


Figura 19. Espectro del residuo de limón (RL-Nat) y Amarillo-5 con residuo de limón (Am-5: RL-Nat)

En las bandas de los espectros FTIR del residuo de limón acondicionado con hierro (RL-FeCl₃) antes y después del contacto con el Amarillo 5 (Am-5:RL-FeCl₃), se pueden observar los principales grupos funcionales (-OH, -CH, -C=O, -CO-NH) del RL-FeCl₃, al colocarlo en contacto con el Am-5:RL-FeCl₃ se pudo ver la presencia del grupo amino (-NH) en la longitud de onda de (3923.46), se muestra el grupo -S=O, lo que indica la interacción entre los grupos funcionales del biosorbente con el colorante. Los grupos funcionales y la longitud de onda se presentan en la tabla 16.

Tabla 16. Longitudes de onda en FTIR y grupos funcionales para RL-FeCl₃ y Am-5: RL-FeCl₃

Longitud de onda cm ⁻¹	Grupo funcional
3815.71	-NH
3281.50, 3320.88	-OH
2930.90, 2924.13	-CH
1733.91, 1743.69	-C=O
1452.53, 1452.53	-CH
1106.45, 1106,45	-C-O (-S=O)
621,94,	-NH secundaria

En el FTIR del RL-FeCl₃ y Am-5:RL-FeCl₃ (Figura 20), se puede observar la presencia del grupo -NH (longitud de onda cm⁻¹ 3815.7), además de la marcada señal en 1106.45 lo que nos indica la presencia del grupo -S=O constituyente de la estructura química del Am-5, ya que el Fe interacciona con los grupos -S=O debido a la afinidad existente entre ambos (Driss, 2010). Para los grupos generales se puede ver un incremento en el porcentaje de transmitancia, también se observan las señales de los grupos -NH más fuertes en la Figura 20 que en la Figura 19, y la señal del grupo -S=O debido a la presencia del Fe, así como el incremento en la transmitancia respecto del Am-5: RL-FeCl₃ del Am-5:RL-Nat lo que indica una mayor presencia de los grupos funcionales existentes con el colorante Amarillo 5.

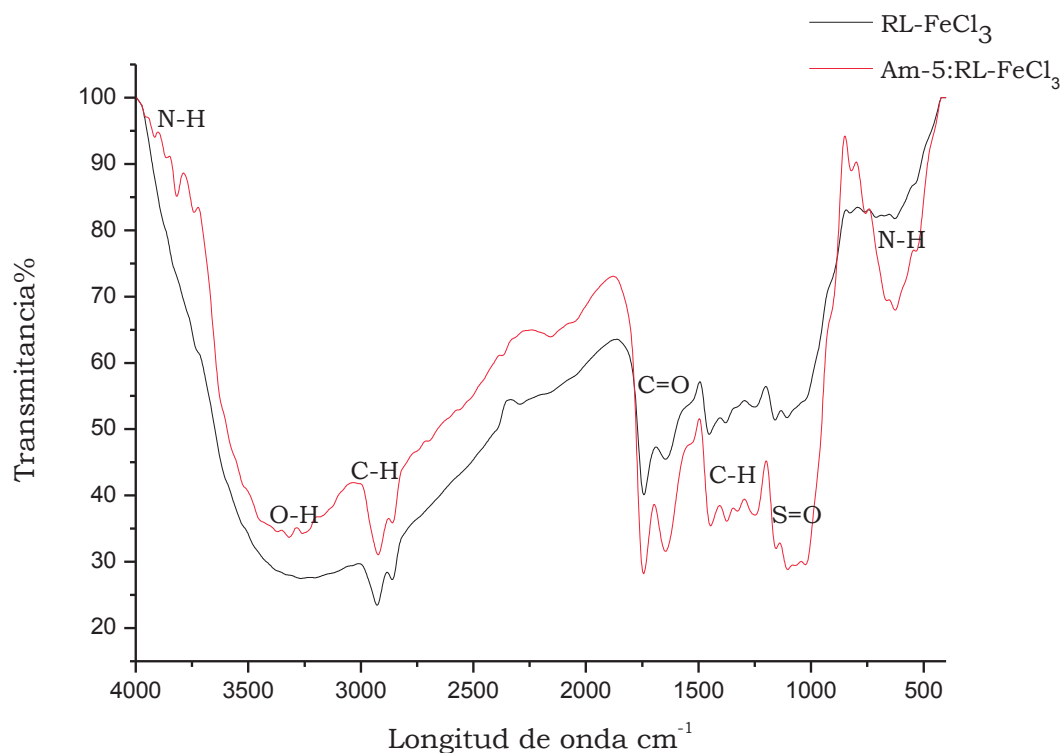


Figura 20. Espectro Residuo de Limón modificado con Fe (RL-FeCl₃) y Amarillo-5 con residuo de limón modificado (Am-5:RL-FeCl₃).

Los FTIR del residuo de limón (RL-Nat) y el Az-1 después del contacto con el residuo de limón natural (Az-1:RL-Nat), muestran el grupo -NH en (3822.12), conserva los grupos OH, -CH, -C=O, -CO, presenta -S=O, componente de la estructura del colorante Azul-1, tanto los grupos funcionales como las longitudes de onda se presentan en la Tabla 17.

Tabla 17. Longitudes de onda en FTIR y grupos funcionales para RL-Nat y Az-1:RL-Nat.

Longitud de onda cm ⁻¹	Grupo funcional
3822.12, 3854.04	-NH
3399.05, 3361.34	-OH
2925.66, 2937.62	-CH
1744.33, 1747.16	-C=O
1450.94, 1445.76	-CH
1105.11, 1106.45	-C-O(-S=O)
621.94, 628.71	-NH Secundaria

En la Figura 21, se ve el espectro del RL-Nat y Az-1:RL-Nat, sin un cambio significativo en las señales, con excepción del grupo -S=O en la longitud de onda cm^{-1} de 1106.45, mostrando la señal más fuerte en esta región, debido a que dicho grupo conforma estructura química del Azul-1, tal y como lo señala Ramos (2010) en colorantes azules similares al Azul-1.

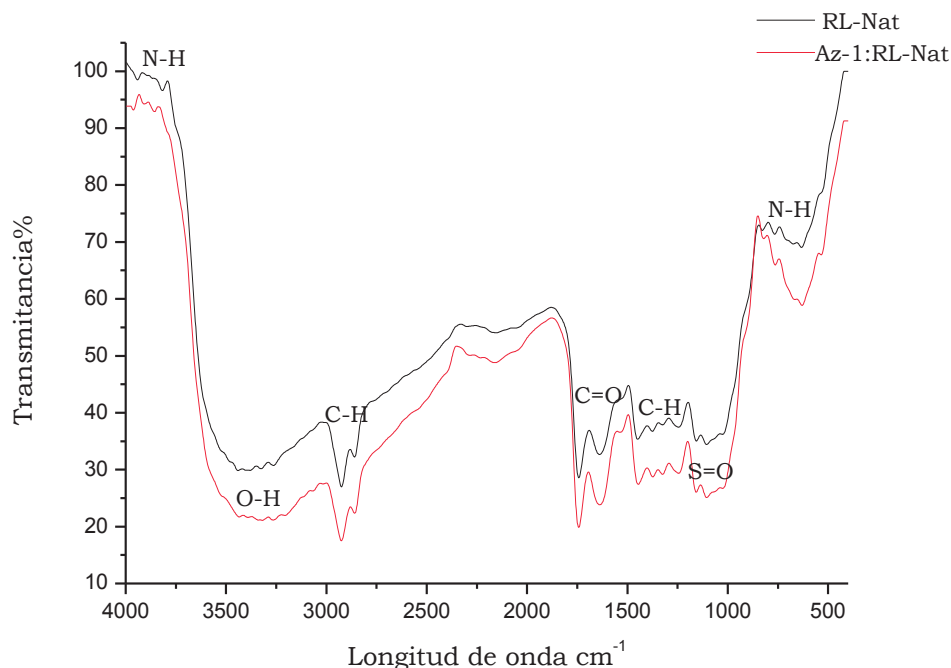


Figura 21. Espectro residuo de limón (RL-Nat) y Azul-1 con residuo de limón (Az-1: RL-Nat).

El espectro del FTIR del residuo de limón acondicionado con Fe (RL- FeCl_3) y el Azul-1 después del contacto con el residuo de limón acondicionado (Az-1:RL- FeCl_3), muestran los grupos funcionales OH, -CH , -C=O -CH y -NH (621.94), el espectro del Az-1:RL- FeCl_3 , presenta los grupos funcionales antes mencionados, así como el grupo -S=O (1098.18) ya que se encuentra presente en la estructura química del Azul-1. En la Tabla 18 se muestran tanto los grupos funcionales como la longitud de onda.

Tabla 18. Longitudes de onda en FTIR y grupos funcionales para RL-FeCl₃ y Az-1:RL-FeCl₃.

Longitud de onda cm ⁻¹	Grupo funcional
3281.50, 3399.62	-OH
2930.90, 2928.65	-CH
1733.91, 1743.69	-C=O
1452.53, 1445.76	-CH
1098.18	(-S=O)
621.94, 628.71	-NH Secundaria

A continuación se describe la presencia de los mismos grupos funcionales tanto para el FTIR del RL-FeCl₃ como del Az-1:RL-FeCl₃ (Figura 22), mostrando un incremento en el porcentaje de la transmitancia y una fuerte señal en la longitud de onda de 1098.18 (-S=O), grupo conformante de la estructura química del Azul-1, lo que indica una interacción entre los grupos funcionales del biosorbente con Fe, ya que los grupos S=O tienen afinidad por el Fe, tal y como lo describe Driss (2010).

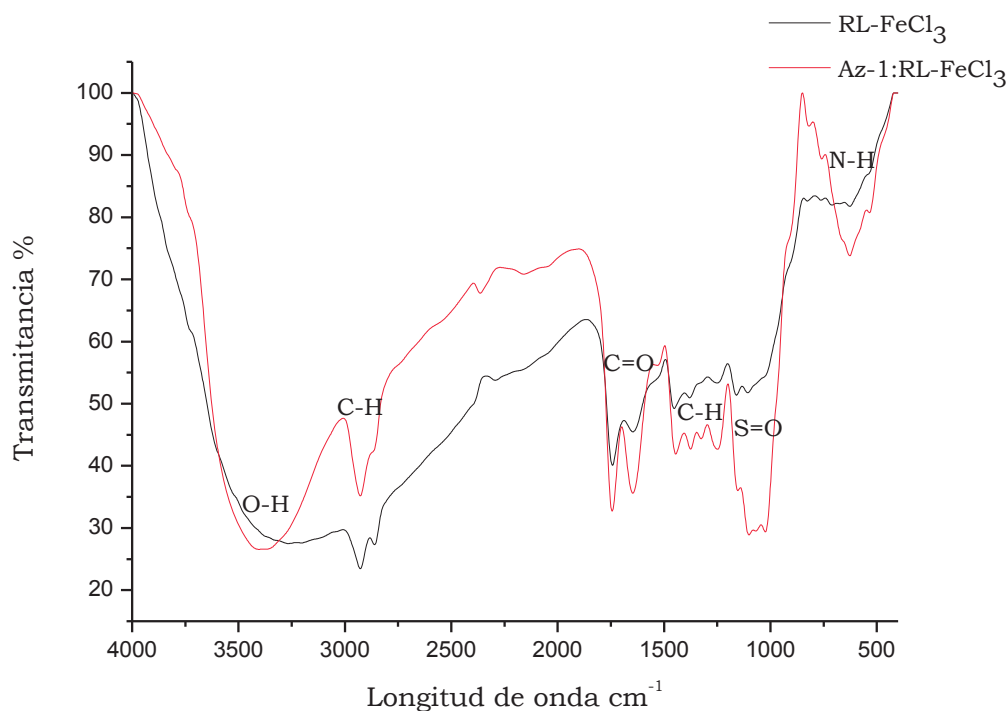


Figura 22. Espectro residuo de limón modificado con Fe (RL-FeCl₃), Azul-1 después del contacto con el residuo de limón acondicionado con Fe (Az-1:RL-FeCl₃).

Una de las diferencias que se pueden observar entre el *FTIR de AZ-1:RL-Nat* (Figura 21) el *FTIR del Az-1:RL-FeCl₃* (Figura 22) es el grupo -NH (3822.12-3854.04), ya que hay un cambio en la longitud de onda por lo que no es perceptible dicho grupo amino en el espectro *AZ-1:RL-FeCl₃*, lo que nos indica una interacción con el biosorbente debido a la presencia del Fe, (Ramos, 2010) en la interacción de biosorción de los colorantes azules de estructura similar al Azul-1. Al acondicionar el biosorbente con el Fe la señal del grupo -S=O (componente de la estructura del Azul-1) es más fuerte que el biosorbente sin modificar, en contacto con el Az-1, debido a la interacción-S=O con el Fe (Driss, 2010).

En el FTIR del residuo de limón (RL-Nat) y el Ro-6 en contacto con el residuo de limón natural, (Ro-6:RL-Nat) mostrado en la Figura 23, se observan los grupos funcionales (-NH, -OH, -CH, -C=O), presentados en Tabla 19. Al igual que el Am-5 el Ro-6 es un compuesto azo por lo que no existe mucha diferencia en los grupos funcionales, muestran una fuerte presencia en la región de los aromáticos, el grupo -S=O (1113.22) también es componente de la estructura química del Rojo 6.

Tabla 19. Longitudes de onda en FTIR y grupos funcionales para RL-Nat y Ro-6:RL-Nat.

Longitud de onda cm ⁻¹	Grupo funcional
3822.12	-NH
3399.05, 3399.05	-OH
2925.66, 2925,66	-CH
1744.33,1744.33	-C=O
1450.94,1445.54	-CH
1105.11, 1113.22	(-S=O)
621.94, 628.91	-NH secundaria

Se puede observar en la Figura 23, el espectro del RL-Nat y Ro-6: RL-Nat, presentando una disminución en el porcentaje de transmitancia lo que

indica una interacción de los grupos funcionales con el colorante Ro-6, sin embargo se puede ver una banda redonda en 628.91 perteneciente al grupo $-NH$ correspondiente a una amina secundaria, y el grupo $-S=O$ (1113.22), lo que señala la presencia del colorante en el biosorbente.

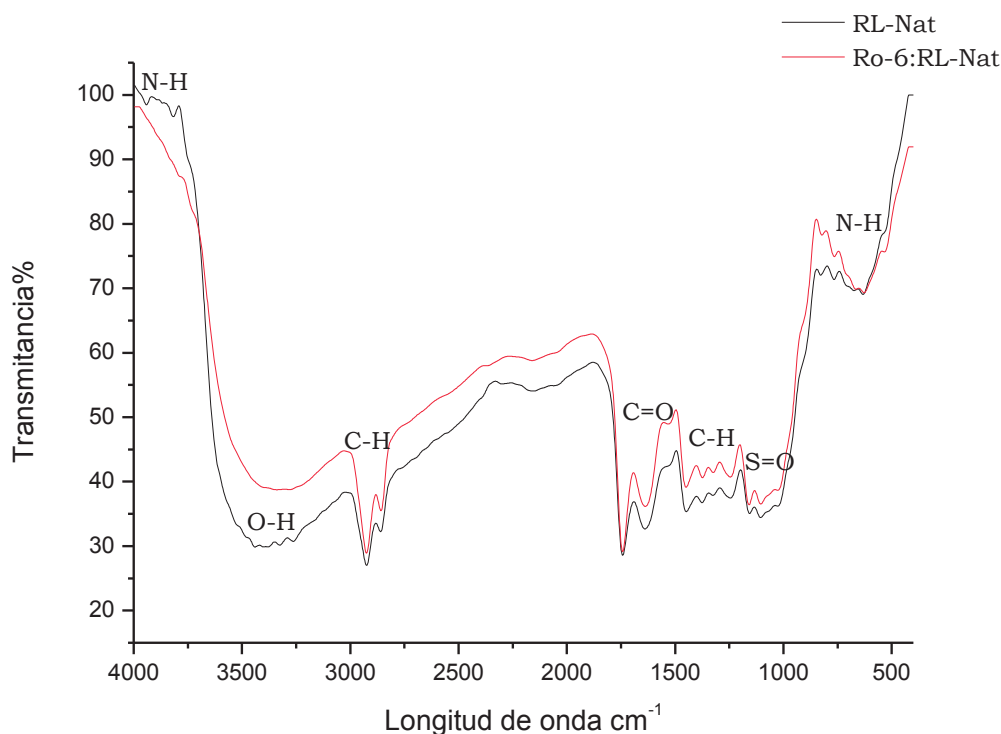


Figura 23. Espectro residuo de limón (RL-Nat) y Rojo-6 con residuo de limón (Ro-6: RL-Nat)

El FTIR para el residuo de limón acondicionado con Fe (RL-FeCl₃) y el Rojo-6 en contacto con residuo de limón acondicionado con Fe (Ro-6:RL-FeCl₃), observados en la Figura 24, muestra los grupos funcionales $-OH$, $-CH$, $-C=O$, $-CH$, $-NH$ secundaria en ambos espectros, sin el grupo $-S=O$ ya que como se mencionó antes es parte de la estructura química del Rojo-6 sin embargo, el FTIR del Ro-6:RL-FeCl₃ muestra $-NH$ (3864.76), estos grupos funcionales pertenecientes a los grupos hidroxilo, carboxilo y amina así como los grupos sulfóxidos involucrados en la retención del colorante Ro-6, descrito por Ramos (2010), para colorantes rojo tipo azo.

Todos los grupos funcionales son mostrados con su longitud de onda en la Tabla 20.

Tabla 20. Longitudes de onda en FTIR y grupos funcionales para RL-FeCl₃ y Ro-6:RL-FeCl₃

Longitud de onda cm ⁻¹	Grupo funcional
3864.76	-NH
3281.50, 3355.76	-OH
2930.90, 2918.87	-CH
1733.91, 1743.69	-C=O
1452.53, 1442.75	-CH
1106.45, 1109.46	(-S=O)
631.72	-NH secundaria

En el espectro del RL-FeCl₃ y Ro-6:RL-FeCl₃, se puede observar una intensa banda en la longitud de onda 1109.46 cm⁻¹ perteneciente al grupo -SO (sulfóxidos), al igual que en el espectro del contacto RO-6:RL-Nat se marca la región de los aromáticos un poco más, debido a que el Rojo 6 es un colorante azo, tal como lo muestra Ramos (2010), se puede ver el grupo amina (3864.76), y una marcada banda en 631.72 correspondiente a la amina secundaria -NH, se pueden percibir los picos y las bandas correspondientes a los grupos funcionales -OH,-CH,-C=O,-CH muy marcados, así como el grupo -SO en el espectro Ro-6:RL-FeCl₃, respecto del espectro del biosorbente sin colorante (RL-FeCl₃), debido a la interacción del Fe con los grupos sulfóxidos, y con el resto de los grupos funcionales (Driss, 2010), demostrando la presencia del colorante Rojo-6, observado en la Figura 24.

El Rojo 6 en contacto con RL-Nat (Ro-6: RL-Nat) mostrado en la Figura 23 así como con el RL-FeCl₃ (Ro-6:RL-FeCl₃) en la Figura 24, mostraron la interacción de los grupo amina (-NH), en ambos espectros, se ve claramente que la región de mayor cambio se da entre 1800 y 600, si bien

no hay un cambio significativo de señales, sí lo hay respecto al porcentaje de transmitancia en ambos, la diferencia más clara entre un biosorbente y otro se puede ver en el grupo $-S=O$ (sulfóxido) ya que se ve más marcada su señal en la Figura 24 (Ro-6:RL-FeCl₃) que en la Figura 23 (Ro-6: RL-Nat) así como del resto de los grupos funcionales, lo que indica que hay una mayor interacción de los grupos carboxilo, hidroxilo, amina y sobre todo sulfóxidos con el hierro en la retención del colorante Rojo-6.

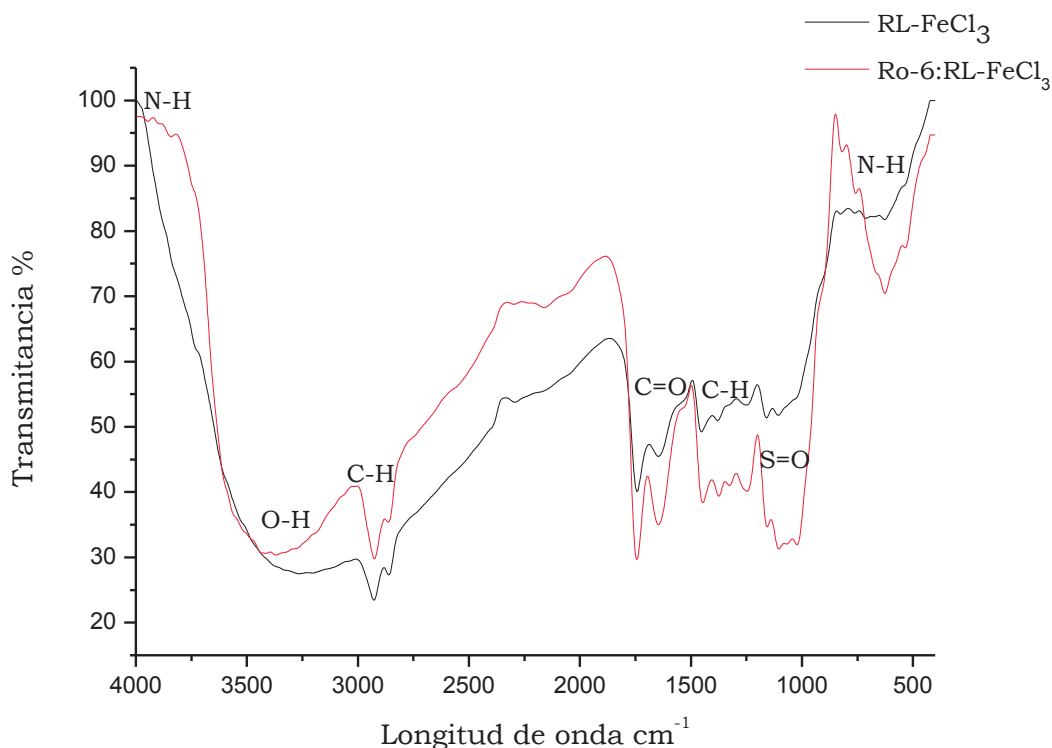


Figura 24. Espectro residuo de limón modificado con Fe (RL-FeCl₃), Rojo-6 en contacto con el residuo de limón acondicionado con Fe (Ro-6:RL-FeCl₃).

6.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB) de los residuos de limón (RL)

Con la determinación de la MEB de los residuos de limón, se observa la morfología de la superficie de los residuos del limón, mostrando una superficie heterogénea que consta de zonas muy lisas, así como zonas rugosas, que llegan a formar muchos poros de tamaño incluso de micras; estos sitios son muy importantes ya que estos poros ayudan a que se dé una adsorción dentro de los mismos, aumentando el área superficial por lo tanto la capacidad de adsorción del mismo. En las Figuras 25, 26 y 27 se puede observar en los RL cierto daño en las estructuras debido a las temperaturas a las cuales se someten dichos residuos para su secado, que llegan alcanzar hasta 200 °C, debido a ello en la morfología se distinguen zonas muy rugosas (Figuras 25, 26 y 27), sin embargo, esto favorece la formación de ciertos poros haciéndola apta como biosorbente.

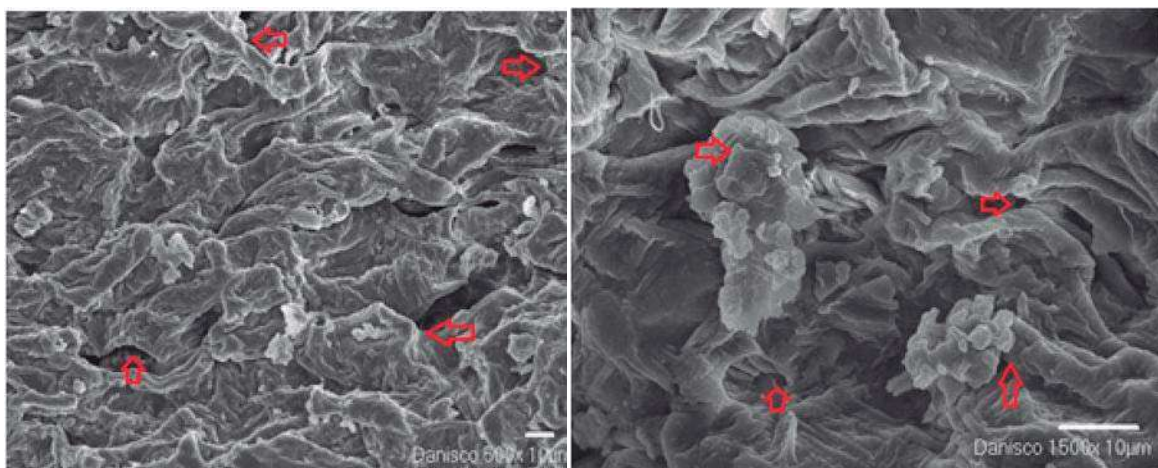


Figura 25. Micrografía RL- Danisco 500x

Figura26. Micrografía RL-Danisco 1500x

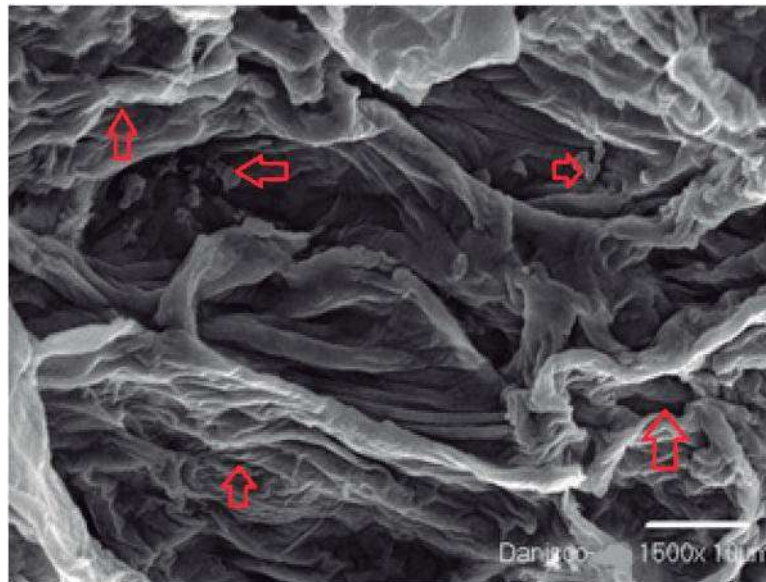


Figura 27. Micrografía RL-Danisco 1500x.

6.4 Acondicionamiento del residuo de limón

El acondicionamiento se realiza con la finalidad de potencializar la capacidad de adsorción del biosorbente con FeCl_3 (Marín, 2011), además de ayudar a una mejor interacción del colorante con el biosorbente (Hernández, 2010). Para comprobar si el residuo retiene el Fe se realizó una digestión ácida a muestras del biosorbente acondicionado. Los resultados se indican en la Tabla 21, donde se observan las concentraciones de Fe en cada muestra las cuales son proporcionales.

Tabla 21. Determinación de Fe (mgFe/kgRL).

Muestra acondicionada con FeCl_3	mgFe/kg de RL
RL (Residuo de limón) 0.6%	9426
RL (Residuo de limón) 0.3%	5723
RL (Residuo de limón) 0.1%	1306

6.5 Establecimiento del método analítico

Para el colorante Amarillo-5. La determinación de la longitud de onda a trabajo con una longitud de onda de 426nm en el espectro UV-Vis (Hernández, 2010; Torres, 2005; Arroyave-Garcés, 2009).

El barrido del colorante Azul-1. Se realizó en el intervalo del azul de 617 a 780nm dado por el Uv-Vis, siempre y cuando no haya combinaciones para verdes, dando una mayor absorancia a λ de 630 nm, no presentó cambios en la lectura a pH diferentes, tal y como se muestra en la Figura 28 (Pinedo-Hernández, 2011; Gutiérrez-Crespi, 2001; Hormaza-Suarez, 2009).

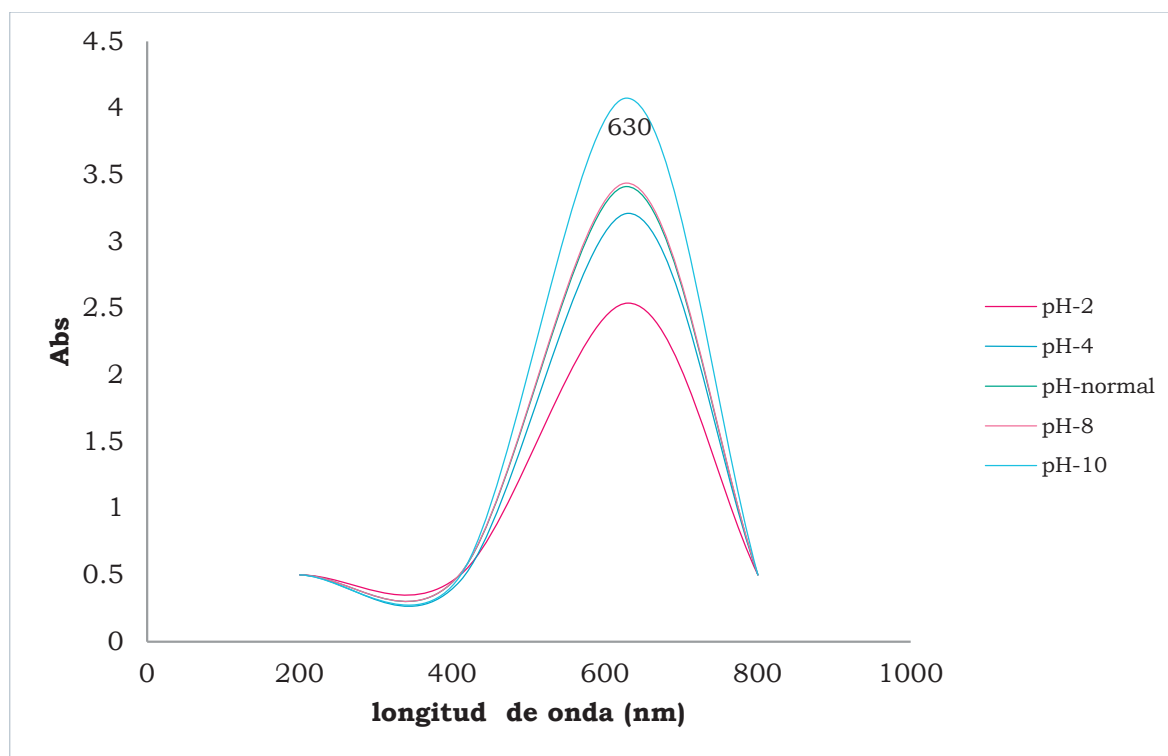


Figura 28. Espectro Uv-Vis del colorante Az-1.

En el barrido del colorante Rojo-6 (Figura 29) se presenta una mayor absorbancia en una longitud de onda (λ) de 508 nm, sin mostrar cambios en la lectura al ajustar a diferentes pH de la solución del Ro-6. Esta

lectura se encuentra dentro del intervalo dado en la región de rojo ya que va de 493 a 571 nm en la región del UV-Vis. En trabajos efectuados con el Rojo-6 (Rojo-Ponceau 4R) se indican lecturas alrededor de 500 nm (Salinas, 2010; Botazzi-Ceretti, 2009) en λ en 507 nm, Salinas (2010), Botazzi-Ceretti (2009).

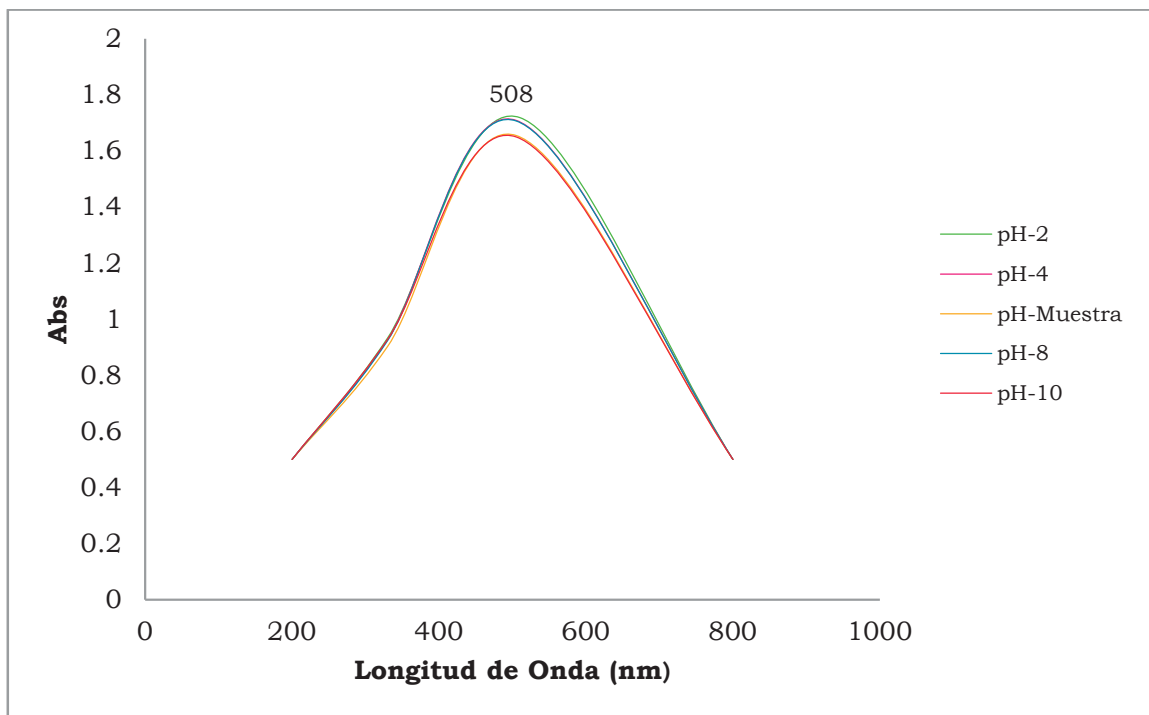


Figura 29. Espectro Uv-Vis del colorante Ro-6.

6.6. Cinética de sorción

Se realizaron experimentos de cinética de adsorción para los tres colorantes Am-5, Az-1 y Ro-6 en contacto con los RL, tanto natural como modificados con Fe a distintos porcentajes (0.1, 0.3 y 0.6% m/v) buscando obtener el tiempo de equilibrio del biosorbente con el colorante.

Cinética del colorante Amarillo-5

Se trabajaron diferentes tiempos de contacto mostrando tiempos de equilibrio para cada una de las modificaciones presentadas en la biosorción del colorante Am-5, la cual dio 5 h como tiempo de equilibrio dando una mayor biosorción del colorante con el biosorbente modificado con FeCl_3 al 0.6% (RL-6), comprobando que hay una mejor sorción del colorante con el limón acondicionado con FeCl_3 potencializando este en comparación con el residuo de limón natural, mostrado en la Figura 30, el tiempo de equilibrio o saturación del biosorbente es bueno respecto de otros materiales tales como zeolitas modificadas con hierro (Hernández , 2010; Alcántara, 2010), y similar para zeolitas modificadas con HDTMA-Br (Torres, 2006).

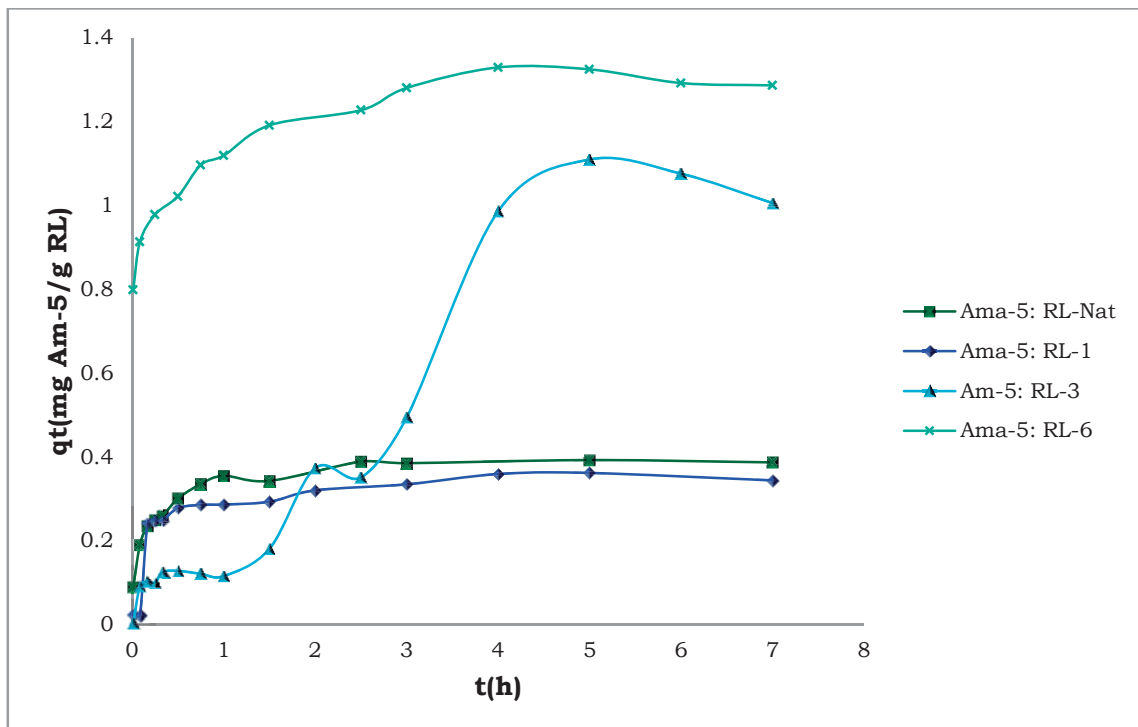


Figura 30. Cinética del Amarillo-5

Cinética del colorante Azul-1

Se colocaron contactos del Azul-1 con los diferentes biosorbentes, residuos de limón natural y modificado con hierro a diferentes concentraciones; 0.1, 0.3 y 0.6% (Az-1:RL-Nat; Az-1:RL-1; Az-1:RL-6) a diferentes tiempos encontrando el equilibrio a las 18 h, sin embargo para Az-1:RL-3 se alcanza el equilibrio a las 21 h. La cinética muestra una menor biosorción para el Az-1:RL-3 que Az-1:RL-6, además que es más rápida, puesto que alcanza más pronto el equilibrio. A simple vista se puede ver en la Figura 31, como el Az-1:RL-Nat sirve como biosorbente sin embargo, al ser modificado con hierro aumenta su capacidad de retención en cuanto al residuo de limón modificado al 0.6% con FeCl_3 , demostrando con esto que el hierro sí funciona ya que potencializa la biosorción respecto del Az-1:RL-Nat.

Tomando en cuenta el tiempo de equilibrio de la cinética del Azul-1 utilizando como biosorbente las cáscaras de limón correspondiente a 18 h respecto de otros biosorbentes la es menor en relacion con las plumas de gallina reporta un tiempo de equilibrio de 3h Hormaza-Suarez, (2009

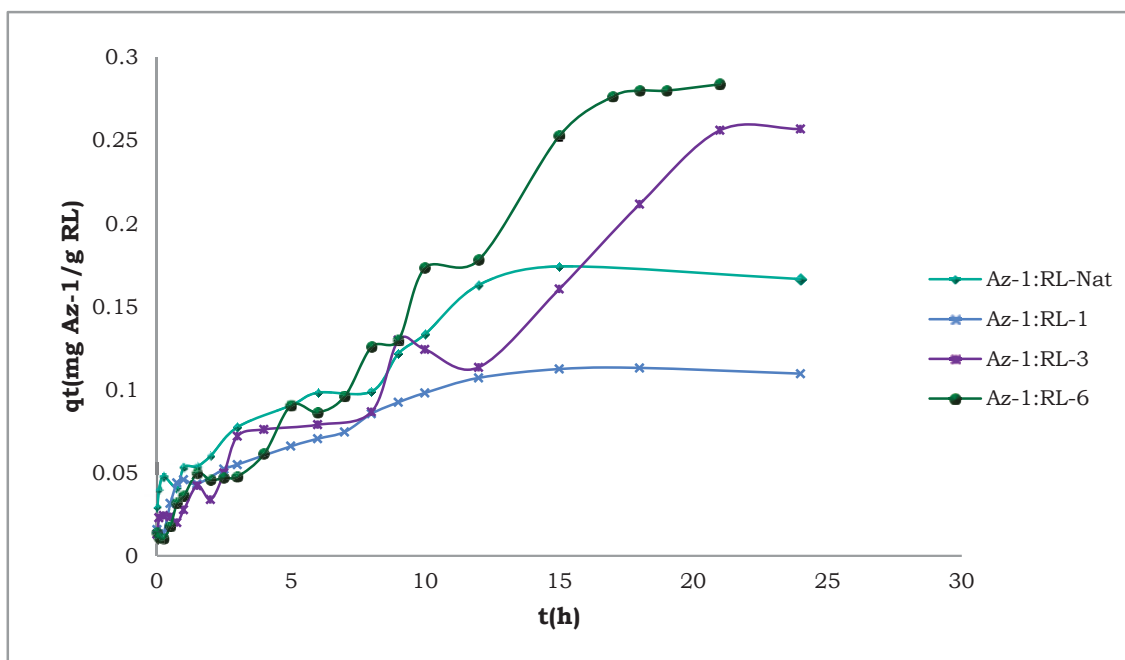


Figura 31. Cinética del Azul-1

Cinética del colorante Rojo-6

Se colocó el color Rojo-6 en contacto con los biosorbentes del residuo de limón natural y modificado con hierro a diferentes concentraciones 0.1, 0.3 y 0.6% (Ro-6:RL-Nat; Ro-6:RL-1; Ro-6:RL-3; Ro-6:RL-6). Para todos los casos alcanza un equilibrio a las 9 h, dando una mayor absorción con Ro-6:RL-3 que con el resto, demostrando que el Fe potencializa el biosorbente aun cuando el Ro-6:RL-6 alcanza Ro-6:RL-Nat y los Ro-6:RL-3 dejando los Ro-6:RL-1 con una menor concentración de colorante removido, tal y como se muestra en la Figura 32. En relación con otros biosorbentes encontramos que es mayor ya que el tiempo dado con yerba y acícula de pino ciprés es de 90 min y con café es de 2 h siempre y cuando sea agitado y centrifugado, posterior al contacto. De no ser colocado en agitación y centrifugación el tiempo de equilibrio es de 48 h para la yerba, la acícula de pino ciprés y el café con el Rojo-6 (Bottazzi-Ceretti, 2009), resultando más favorable nuestro tiempo de equilibrio.

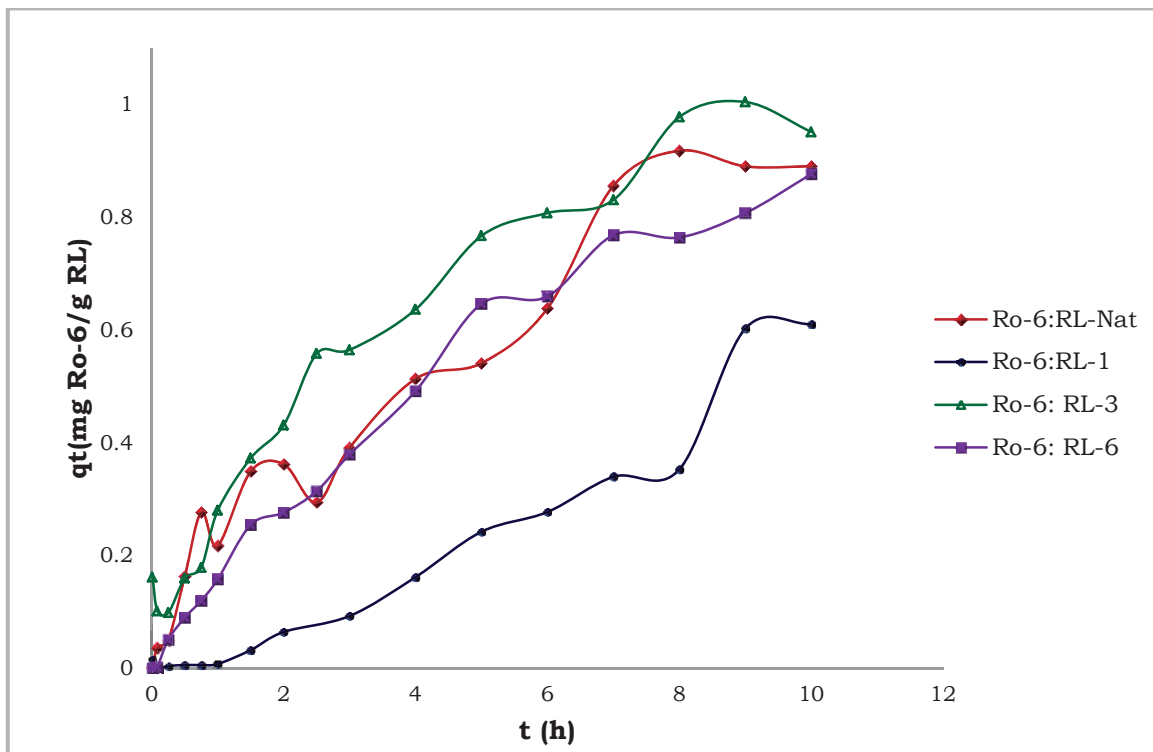


Figura 32. Cinética del Rojo-6

6.7 Modelos cinéticos:

Modelos cinéticos del Amarillo-5

Se realizaron modelos cinéticos del Amarillo-5, el residuo de limón modificado al 0.6% con FeCl_3 (Am-5:RL-6) ya que presenta una mayor concentración de colorante removido en tiempo por la cantidad del biosorbente (qt) así como el RL-Nat, el cual muestra en el comportamiento del Residuo de limón. A continuación se describe cada uno.

En la Figura 33, correspondiente al Amarillo-5 en contacto con el residuo de limón natural (Am-5:RL-Nat), se puede observar que se acomoda mejor al modelo de Pseudo segundo orden, con un coeficiente de correlación de 0.968.

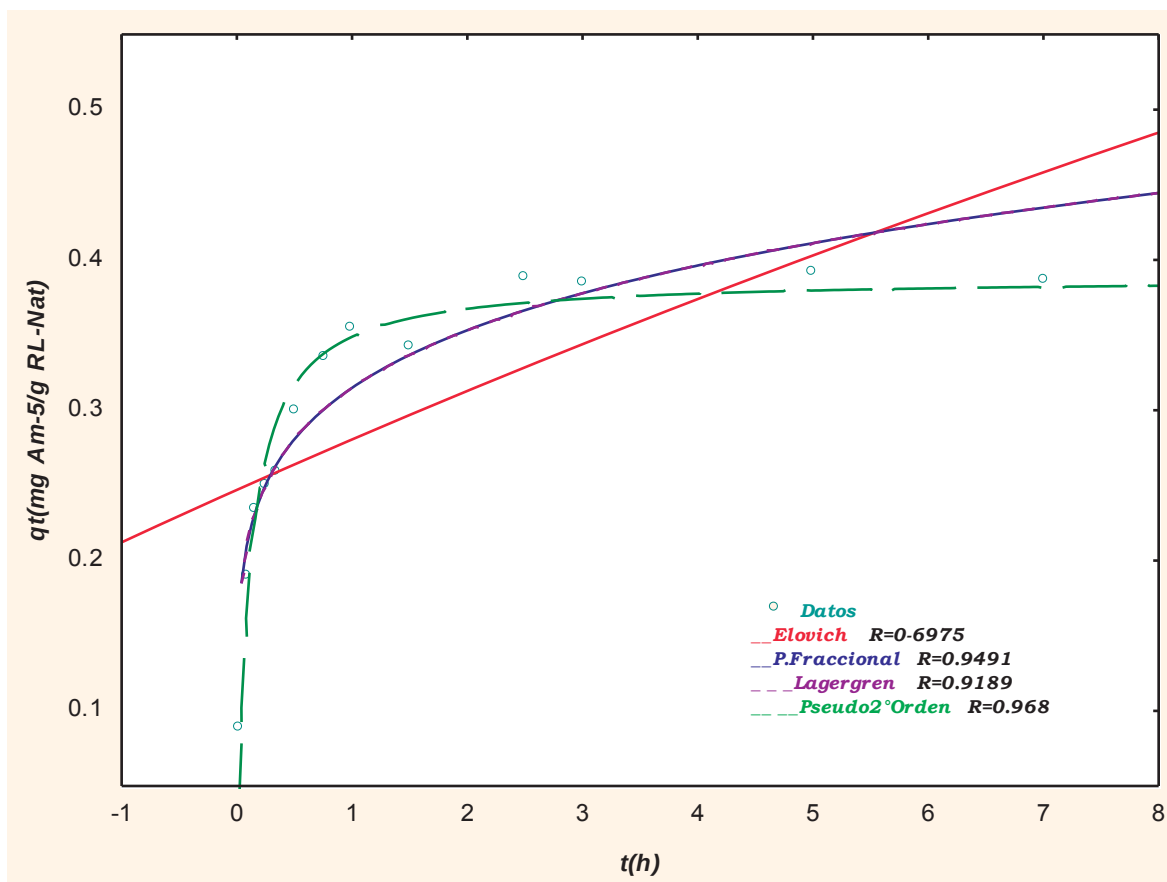


Figura 33. Modelos cinéticos del Amarillo-5 con residuo de limón natural (Am-5:RL-Nat)

Los modelos cinéticos del Amarillo-5 en contacto con el residuo de limón modificado con FeCl_3 al 0.6% (Am-5:RL-6), se adecúan al modelos de Elovich con una $R=0.97375$ y al modelo de P.Fraccional (Potencial Fraccional) con una $R=0.98161$ (Figura 34).

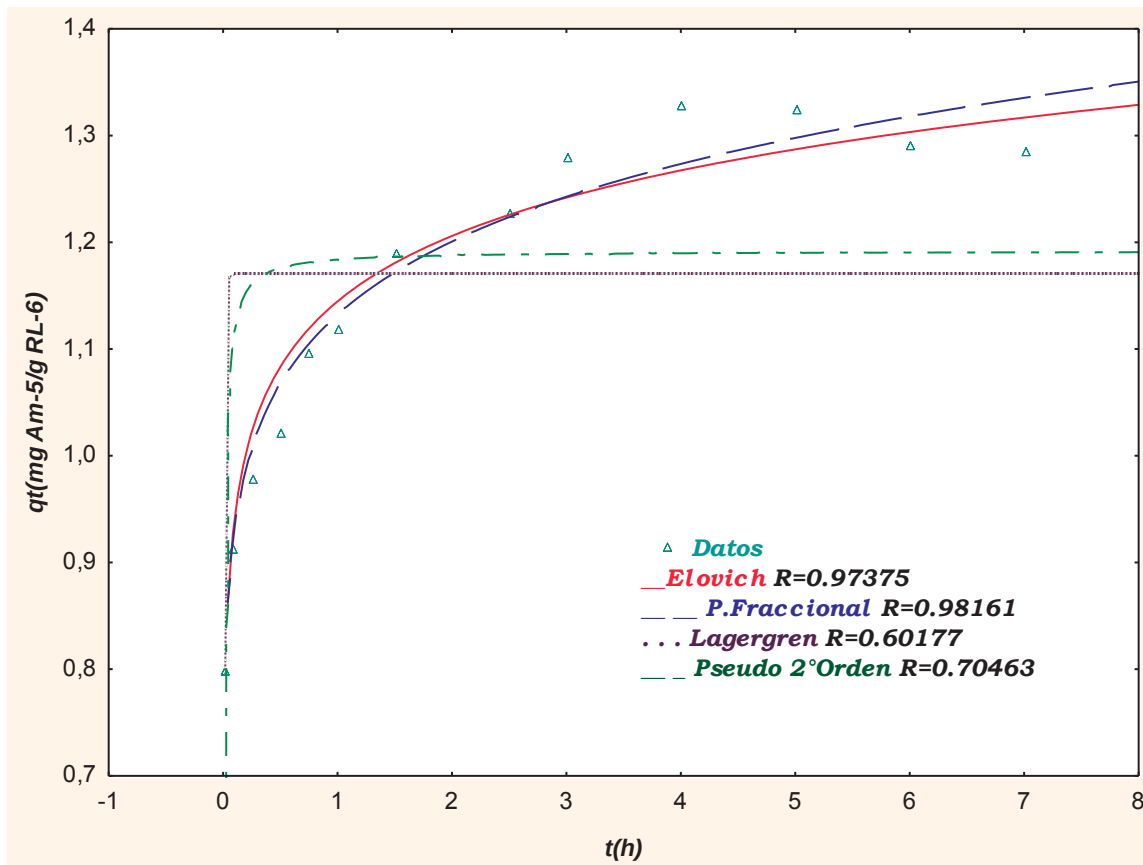


Figura 34. Modelos cinéticos del Amarillo-5 con residuo de limón modificado con FeCl_3 al 0.6% (Am-5:RL-6)

Los datos de cinética de biosorción de Ama 5, en ambos biosorbentes (Am-5:RL-Nat y RL-6), se ajustan mejor al modelo de Pseudo segundo Orden; este modelo se basa en que el paso limitante de la velocidad se debe a una sorción química o quimisorción, la cual involucra fuerza de valencia a través del intercambio iónico o que comparten electrones el adsorbente con el adsorbato, como fuerzas covalentes (Ho y Mckay, 2000). En el caso del Am-5:RL-6, los datos se ajustan mejor a los modelos de Elovich y P.Fraccional, los cuales se basan en mecanismos de quimisorción.

En la Tabla 22, se muestran los valores de las constantes de modelos cinéticos probados para el Amarillo-5, con cada uno de los biosorbentes.

Tabla 22. Parámetros cinéticos del Amarillo-5

Modelos de parámetros cinéticos		Colorante : RL			
		Am-5:RL-Nat	Am-5:RL-1	Am-5:RL-3	Am-5:RL-6
Elovich	α	0.0454	0.046	0.290	36296
	β	1.153	1.117	0.988	11.29
	R	0.6976	0.6386	0.9518	0.9737
Lagergren	k	5.341	4.659	0.080	114.32
	qe	0.3638	0.3255	2.7421	1.1716
	R	0.9189	0.9371	0.9585	0.6017
P.Fraccional	a	0.3149	0.2676	0.2095	1.1321
	b	0.1657	0.2048	0.9009	0.0848
	R	0.9492	0.8605	0.9558	0.9816
Pseudo segundo Orden	K ₂	22.833	17.11	0.0079	126.21
	qe	0.388	0.356	5.247	1.191
	R	0.968	0.9427	0.9581	0.7046

Modelos cinéticos del Azul 1

Se establecieron los modelos cinéticos del Azul-1 con la cáscara de limón acondicionada con FeCl₃ en las distintas concentraciones 0.1%, 0.3%, 0.6% m/v, así como el residuo en forma natural. Únicamente se muestran las figuras de los modelos cinéticos del Azul-1 en contacto con el residuo de limón natural (Az-1:RL-Nat) y el residuo de limón modificado con FeCl₃ (Az-1:RL-6), ya que este último muestra una mayor concentración de colorante removido por la cantidad del biosorbente (qt), respecto de los otros biosorbentes y el otro modelo, Az-1:RL-Nat, se presenta para mostrar un comparativo con el residuo de limón natural.

En la Figura 35 se muestra que el Az-1:RL-Nat, se adecua el modelo del P.Fraccional (Potencial Fraccional) con una R=0.9541 así como al pseudo segundo orden ya que intercepta con el último dato con una R=0.9088. Ambos modelos son presentados tanto para una fisisorción como para una quimisorción o una combinación de ambas.

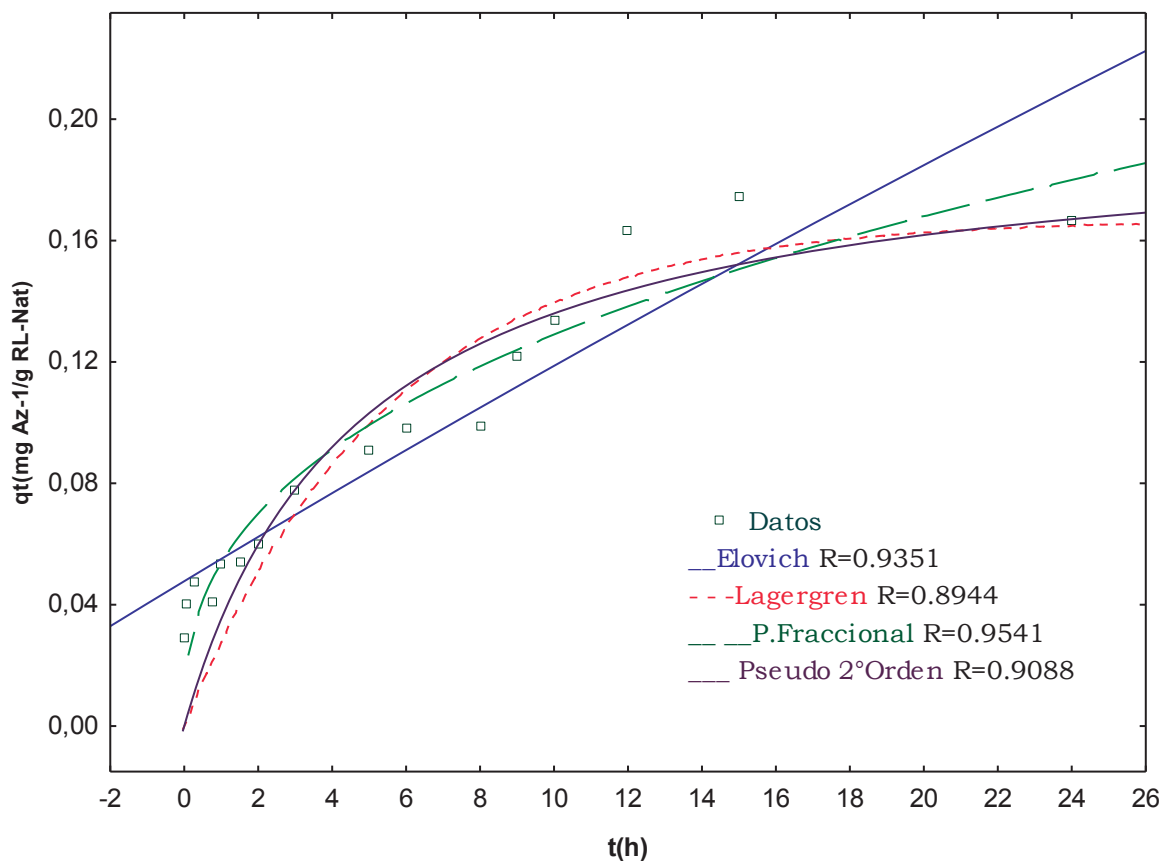


Figura 35. Modelos cinéticos del Azul-1 con residuo de limón natural (Az-1:RL-Nat).

En la Figura 36, se observan los modelos cinéticos para el Azul-1 en contacto con el residuo de limón acondicionado con el FeCl_3 al 0.6% (Az-1:RL-6) en el cual se puede ver que los modelos probados se adecuan todos, lo que puede indicar una combinación de fisisorción y quimisorción.

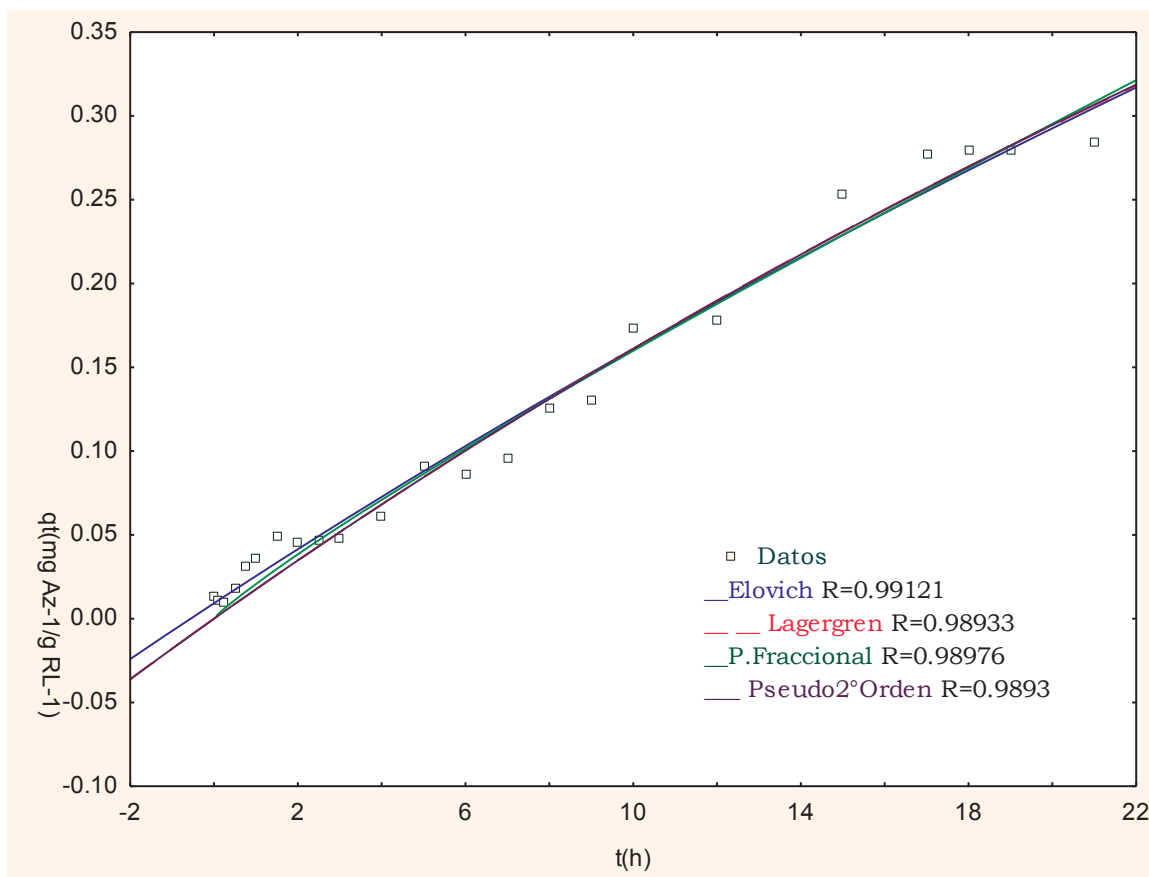


Figura 36. Modelos cinéticos del Azul-1 con residuo de limón modificado con FeCl₃ al 0.6% (Az-1:RL-6).

En la Tabla 23, se presentan los valores de las constantes de modelos cinéticos probados para el Azul-1, con cada uno de los biosorbentes, mostrando que los modelos del Az-1:RL-Nat y el Az-1:RL-6, se adecuan al modelo de Elovich. El Az-1:RL-6 es el que presenta una mayor $R=0.9912$ para el Az-1:RL-Nat con $R=0.9352$, cabe mencionar que este modelo es dependiente de sus constantes β y α (velocidad de sorción inicial mg/g(min)), mostrando que es rápida para el Az-1:RL-6, este tipo de modelos es más representativo de una quimisorción. Sin embargo, el Az-1:RL-Nat, se adecua más al modelo P.Fraccional (Potencial Fraccional) con una $R=0.9541$ y para el Az-1:RL-6 tiene una $R=0.9897$ que también es muy buena; al igual que para el otro modelo, es más rápida la sorción de

inicio para el Az-1:RL-6y posee una mayor retención del colorante respecto del Az-1:RL-Nat.

Tabla 23. Parámetros cinéticos del Azul-1.

Modelos de parámetros cinéticos		Colorante:RL			
		Az-1:RL-Nat	Az-1:RL-1	Az-1:RL-3	Az-1:RL-6
Elovich	α	0.0077	0.0049	0.0115	0.0165
	β	1.024	1.018	1.009	1.004
	R	0.9352	0.9040	0.9854	0.9912
Lagergren	k	0.1807	0.2578	0.0262	0.0189
	q_e	0.167	0.1063	0.5533	0.932
	R	0.8944	0.9343	0.9720	0.9893
P.Fraccional	a	0.0537	0.0401	0.0218	0.0207
	b	0.3799	0.3541	0.7726	0.8859
	R	0.9541	0.9797	0.9786	0.9897
Pseudo segundo orden	K_2	1.069	2.947	0.0176	0.0058
	q_e	0.1996	0.1216	0.9191	1.7355
	R	0.9088	0.9556	0.9723	0.9893

Modelos cinéticos del Rojo-6

Se establecieron los modelos cinéticos del Rojo-6 con la cáscara de limón acondicionada con FeCl_3 en las distintas concentraciones 0.1%, 0.3%, 0.6% m/v, así como el residuo en forma natural. A continuación se muestran únicamente las figuras de los modelos cinéticos del Rojo-6 en contacto con el residuo de limón natural (Ro-6:RL-Nat) y el residuo de limón modificado con FeCl_3 al 0.6% (Ro-6:RL-6), ya que este último muestra una mayor concentración de colorante removido en tiempo por la cantidad del biosorbente (qt), respecto de los otros biosorbentes y el otro Ro-6:RL-Nat, se muestra como un comparativo con el residuo de limón natural además de que la qt no presenta una diferencia muy grande.

La Figura 37, correspondiente a los modelos cinéticos del Rojo-6 en contacto con el residuo de limón natural (Ro-6:RL-Nat), muestra los datos utilizados como base para estos modelos matemáticos, siendo el modelo del P.Fraccional (Potencial Fraccional) el que presenta una mejor

$R=0.9812$. Este modelo es empleado para representar tanto quimisorciones como para fisisorciones.

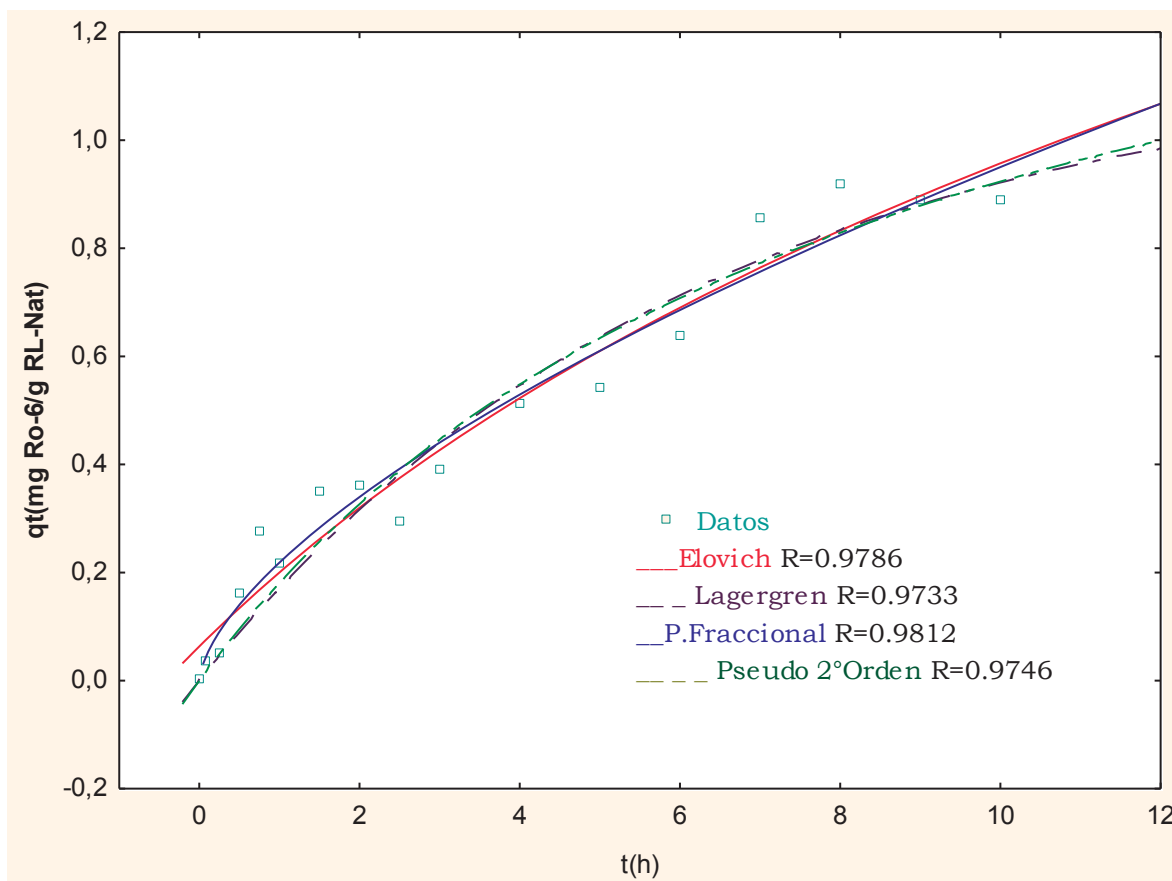


Figura 37. Modelos cinéticos del Rojo-6 con residuo de limón natural (Ro-6:RL-Nat)

Para los modelos cinéticos del Rojo-6 con Residuo de Limón modificado con FeCl_3 al 0.6% (Ro-6:RL-6), se muestra al igual que para el Ro-6:RL-Nat que todos los modelos se adecuan a los datos utilizados como base, además las R = son elevadas tal y como se muestra en la Figura 38.

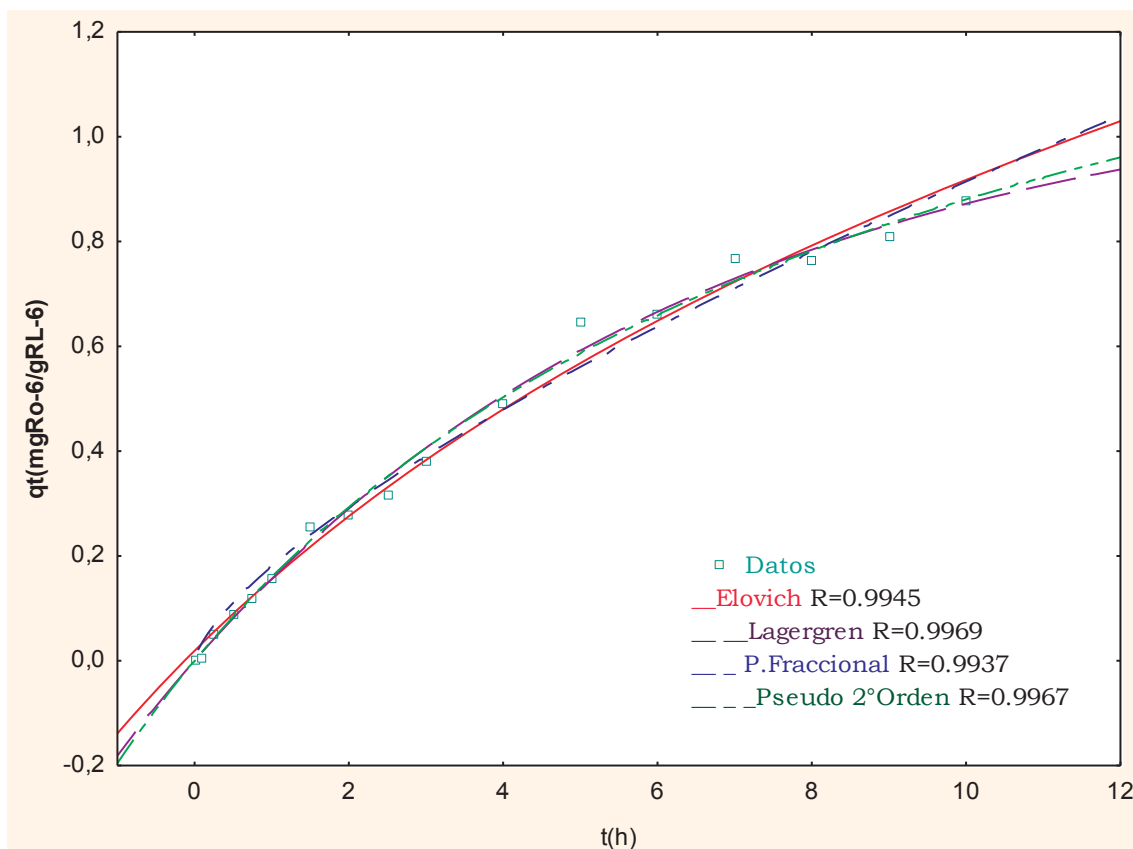


Figura 38. Modelos cinéticos del Rojo-6 con residuo de limón modificado con FeCl_3 al 0.6% (Ro-6: RL-6)

En la Tabla 24 se presentan los valores de las constantes de los modelos cinéticos probados para el Rojo-6, con cada uno de los biosorbentes (Ro-6: RL-Nat, Ro-6:RL-1, Ro-6:RL-3 y Ro-6:RL-6). Como se puede ver, el Ro-6:RL-6 se adecua a todos los modelos cinéticos, sin embargo, el Ro-6:RL-Nat de acuerdo a la $R=0.9812$ es adecuado al modelo del Potencial Fraccional (P. Fraccional), sin embargo no existe una diferencia notable en relación con los otros modelos y por lo tanto el comportamiento cinético es adaptable a todos los modelos respecto al coeficiente de correlación. Se toma como referente determinar el modelo cinético del Rojo 6 al modelo de Pseudo segundo orden que también presenta un buen coeficiente de correlación con todos los biosorbentes, describiendo este modelo empíricamente una quimisorción.

Tabla 24. Parámetros cinéticos del Rojo-6

Modelos de parámetros cinéticos		Colorante RL			
		Ro-6:RL-Nat	Ro-6:RL-1	Ro-6:RL-3	Ro-6:RL-6
Elovich	α	0.1568	0.0719	0.1873	0.1492
	β	1.0332	0.9766	1.068	1.010
	R	0.9786	0.9597	0.9864	0.9945
Lagergren	k	0.1603	3217.8	0.2734	0.1493
	qe	1.1538	0.000	1.039	1.1249
	R	0.9732	0.9650	0.9850	0.9969
P.Fraccional	a	0.2183	0.0174	0.3013	0.1800
	b	0.6387	1.5507	0.5390	0.7058
	R	0.9812	0.9884	0.9852	0.9937
Pseudo segundo orden	k	0.0698	0.000	0.1609	0.0565
	qe	1.7007	4419.7	1.4224	1.7634
	R	0.9746	0.9650	0.9864	0.9967

6.8 Dosis de biosorbente:

La dosis de biosorbente se obtuvo colocando contactos a diferentes concentraciones de biosorbente desde 0.05 a 1g a tiempos de equilibrio para cada colorante tanto con RL-Nat como con RL-6 (Am-5 es de 5h, Az-1 es de 18h y el Ro-6 es de 9h), con la finalidad de determinar hasta que dosis de biosorbente es necesario para alcanzar una mayor remoción del colorante, antes de alcanzar una saturación, ya que la dosis del biosorbente influye en cuanto al porcentaje de remoción, y por ende en el proceso de sorción (Abdullah-Liew, 2005). A continuación se describe cada uno.

Dosis de biosorbente del Amarillo-5 (AM-5) y dosis de biosorbente del Rojo-6 (RO-6).

Como se muestra en las Figuras 39, (AM-5) y la Figura 40, (RO-6), la dosis elegida para ambos colorantes respecto de los RL-Nat y RL-6 fue de 0.6 g en 0.01 L (60g de biosorbente en 1 L de agua contaminada con colorante correspondiente para Am-5) con una capacidad de remoción de más del 50% para el Am-5:RL-6 y del 40% para el Am-5:RL-Nat , y para el RO-6 el

porcentaje de remoción es más alto ya que se da el 90% para el Ro-6:RL-6 y con un porcentaje mayor del 70% para el Ro-6:RL-Nat, si bien para el Ro-6:RL-6 sigue la remoción al aumentar la cantidad del biosorbente, no se aumenta más debido que a partir de 0.8 g en adelante los componentes del biosorbente como la celulosa y la pectina presentan un fenómeno de viscosidad encapsulando el agua restante, presentando inconveniente en la medición. Dicho fenómeno es presentado por Abdullah-Liew (2005) y Osorio (2011) en biosorbentes con componentes similares.

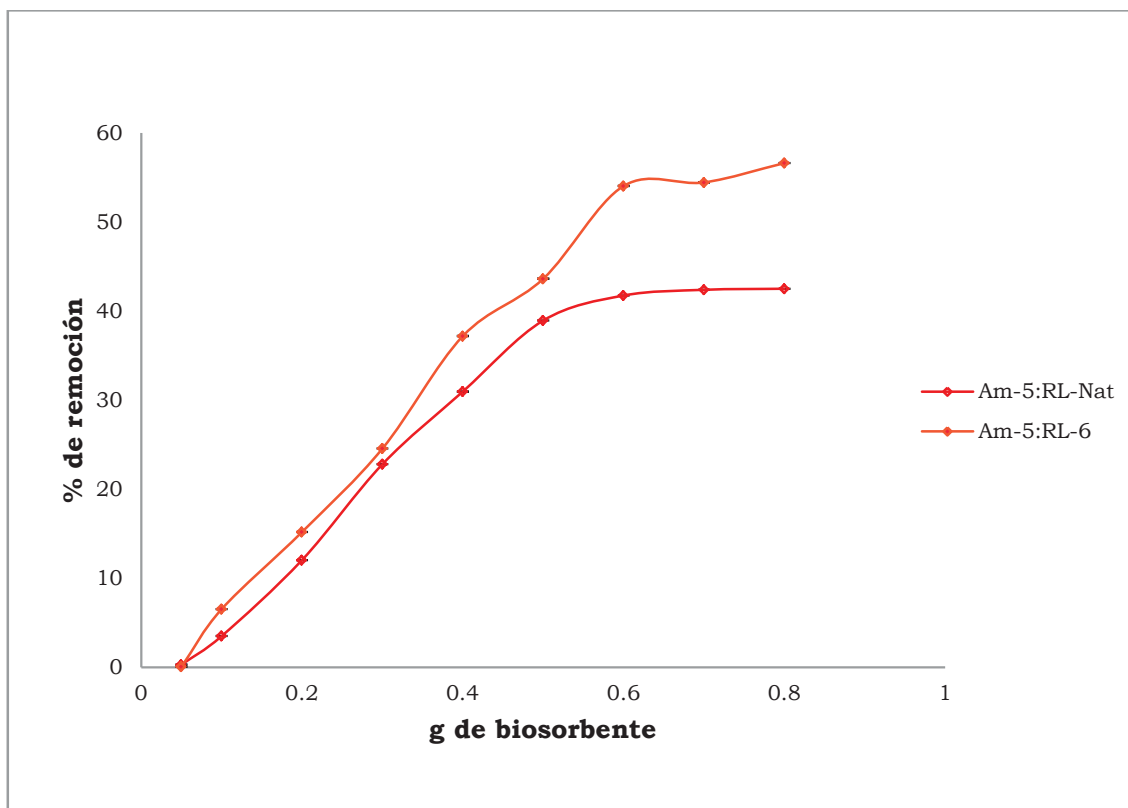


Figura 39. Dosis de biosorbente del Amarillo-5(Am-5) con RL-Nat y RL-6

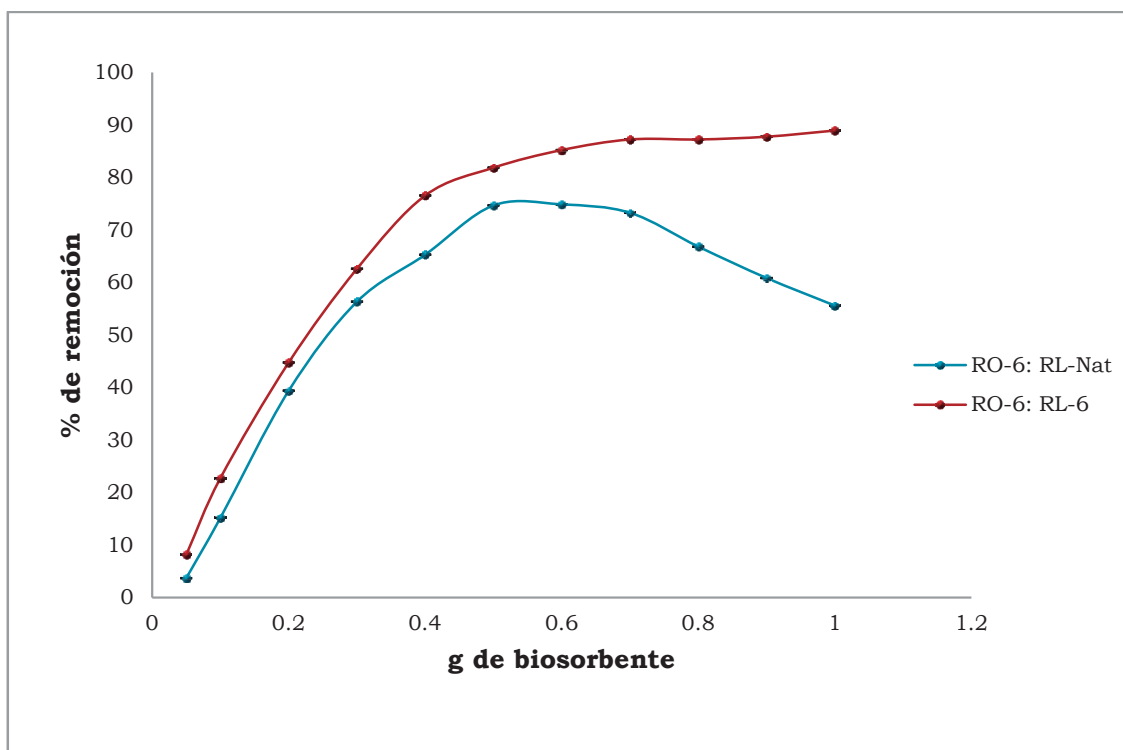


Figura 40. Dosis de biosorbente del Rojo-6 (Ro-6) con RL-Nat y RL-6

Dosis de biosorbente del Azul-1 (Az-1).

La dosis para el Azul-1 respecto del biosorbente está dada por el porcentaje de remoción. La Figura 41, muestra conforme se va aumentando la cantidad del biosorbente va aumentando en forma recíproca el porcentaje de remoción. Un comportamiento similar se muestra en los trabajos de Abdullah-Liew (2005) y Osorio (2011). El Az-1:RL-Nat y el Az-1:RL-6 poseen una dosis de remoción en ambos 0.7 g del biosorbente en 0.01 L con un 79% de remoción. La Figura 41, nos muestra en el Az-1:RL-6 un incremento en el porcentaje de remoción al aumentar la cantidad de biosorbente en el agua colorida. Se debe mencionar que a concentraciones de 0.8 g en adelante presenta problemas de viscosidad debido al contenido de pectina y celulosa entre otros componentes del residuo de limón haciendo difícil la lectura, es por ello que se utiliza dicha concentración de biosorbente (0.7 g), sin embargo, se centrifugó, el agua ya tratada eliminando con ello los componentes que forman la red

gelatinizante, rompiendo los enlaces causantes de dicho fenómeno.

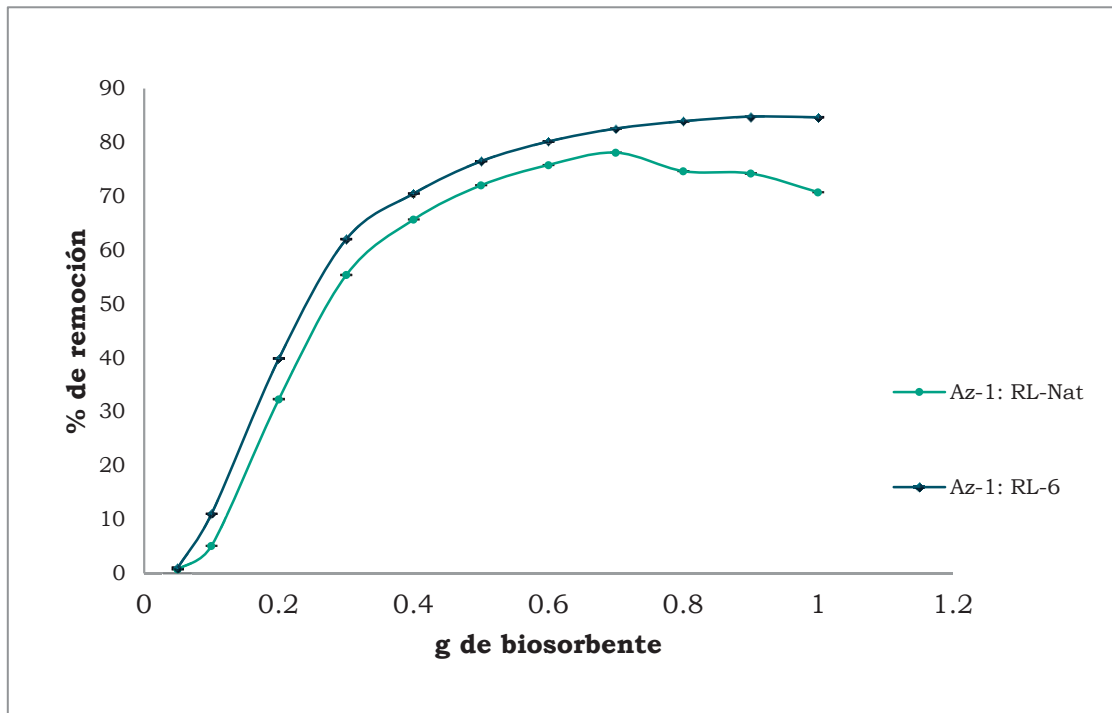


Figura 41. Dosis de biosorbente del Azul-1 con RL-Nat y RL-6

6.9 Influencia del pH

Se realizaron contactos a tiempos de equilibrio y a diferentes valores de pH pretendiendo ver el comportamiento de adsorción, ya que el pH interviene en los procesos de biosorción tanto en la efectividad del adsorbato como del adsorbente Vargas (2009), Hormaza y Suárez (2009), aseguran que los porcentajes de remoción difieren significativamente si el medio sea ácido o básico en relación adsorbente-adsorbato. Los resultados se describen a continuación.

Influencia del pH en la sorción del Amarillo-5

El comportamiento del pH para el Am-5 (Figura 42) muestra una mayor remoción a valores de pH menores a 4. Para el caso de la remoción en valores de pH superiores a 4, la remoción es menor, pero se mantiene constante hasta un pH de 9. Sin embargo, la biosorción en RL-Nat a

valores de pH mayores a 4, disminuye a pH= 6, y vuelve a incrementar la remoción a partir de este valor, obteniendo una alta remoción a un pH de 10, este mismo comportamiento se ve reflejado en el trabajo de Hernández (2010), en la remoción del mismo colorante utilizando Zeolita modificada con hierro. Por otra parte Lotfi *et al.*, (2009), así como Mittal *et al.*, (2006), utilizaron carbón activado y semillas de soya, respectivamente, para la remoción de tartrazina (Amarillo-5), reportando un comportamiento similar (incremento de remoción a pH ácidos menores a 4 después una disminución en valores mayores de 4 y menores de 6, incrementando de nuevo hasta pH de 10). Se ha demostrado que conforme el pH del sistema aumenta, el número de sitios cargados positivamente disminuye y, por lo tanto, los sitios cargados negativamente aumentan, obteniendo una repulsión entre la tartrazina aniónica y la superficie que ahora posee la misma carga, disminuyendo así la capacidad de remoción (Lotfi *et al.*, 2009; Mittal *et al.*, 2006).

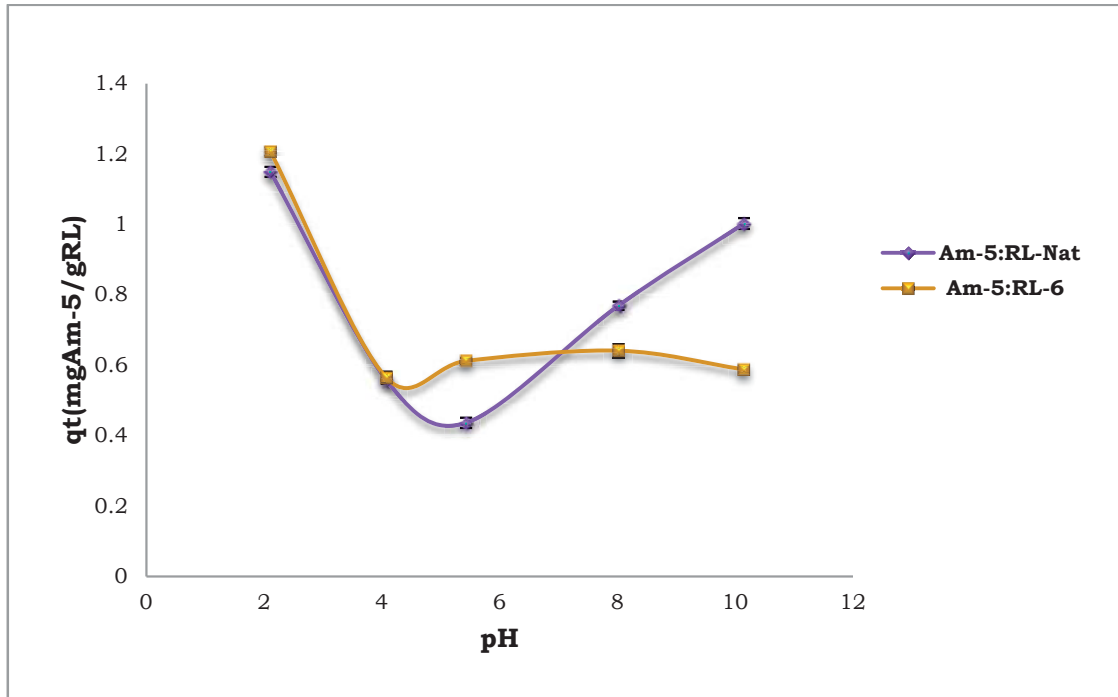


Figura 42. Comportamiento del Amarillo-5 con el RL-Nat y RL-6 a diferentes valores de pH.

Influencia del pH en la sorción del Azul-1

Sin duda alguna el comportamiento del pH en la adsorción o eliminación de pH es de gran interés debido a que el limón presenta ya de por sí una naturaleza ácida, el colorante del azul-1 presenta un pH inicial de 6, sin embargo, al colocarlo a pH tanto muy ácidos como básicos se observa tanto para el Az-1 en contacto con RL-Nat como RL-6, un comportamiento variable de la adsorción ya que presenta una curva, con dos adsorciones significativas tanto a pH=2 siendo esta la de mayor adsorción como a pH=8 tal y como se muestra en la Figura 43. Cabe mencionar que el pH de la solución después del contacto fue de 3.5 a 4 en RL-Nat y de 3 en contacto del Az-1:RL-6, lo que indica una interacción de los sitios activos del biosorbente con el colorante, un comportamiento similar es presentado por Hormanza-Suárez (2009), indicando que el Azul brillante (Azul-1), registra una mayor remoción a valores de pH ácidos.

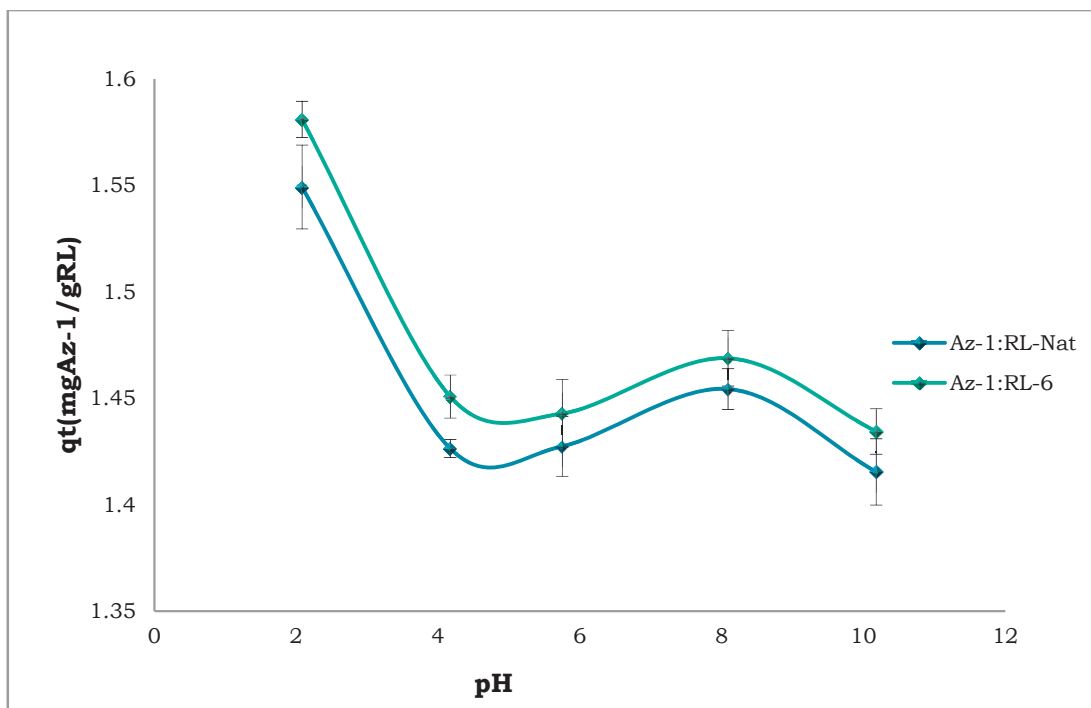


Figura 43. Comportamiento del Azul-1 con el RL-Nat y RL-6 a diferentes pH

Influencia del pH en la sorción del Rojo-6

El pH en el caso del Rojo-6 o Rojo Ponceau en adsorción con el RL tanto Nat como modificado es importante al igual que en todos los procesos de adsorción. En la Figura 44, se observa que la concentración del colorante removido (q_t) se va valores incrementado tanto para el Ro-6:RL-Nat y Ro-6:RL-6 en valores de pH de 2, sin embargo, en el resto de los medios probados se puede ver una estabilidad en cuanto a la remoción en un rango de pH de 4 a 8, mostrando un comportamiento muy diferente al resto de los colorantes tratados, con lo que da una clara estabilidad de trabajo en cuanto a su remoción para cualquiera de los pH. Se puede observar que al llegar a pH=10 el Ro-6:RL-6, presenta un ligero incremento en la q_t a diferencia del Ro-6:RL-Nat que sigue presentando una disminución en la q_t y por ende en la adsorción. Bottazzi-Ceretti (2009), describen que el Rojo Ponceau se remueve mejor a pH ácidos en adsorción con adsorbentes de bajo costo como son, café, acícula y Yerba En trabajos similares con rojos azoicos presentan un comportamiento similar, Liñan-Garza (2010), utilizando como adsorbente biomasa de *Opuntia Leptocaulis*, presenta una mayor adsorción a pH ácido de 3.

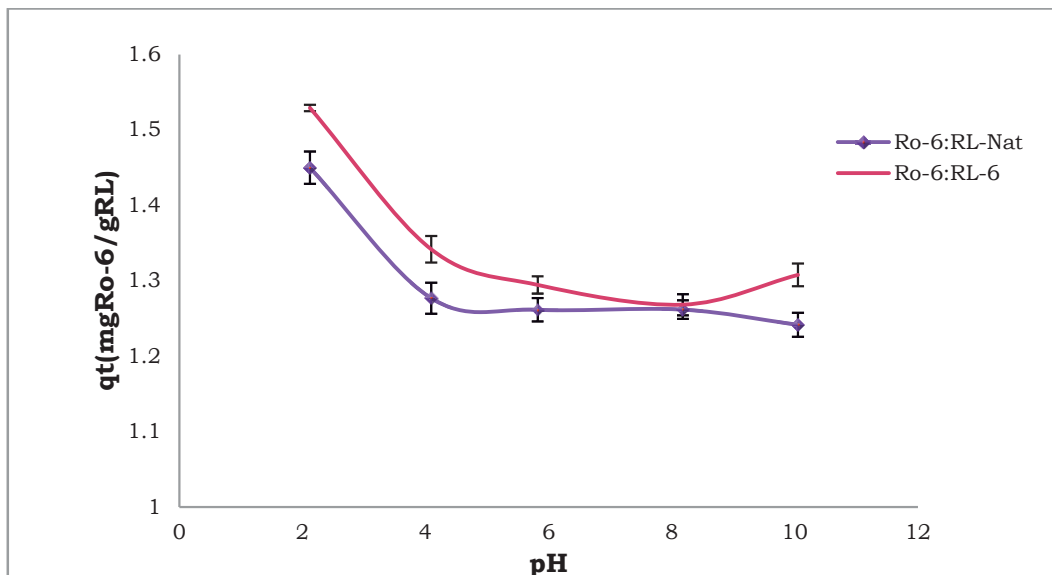


Figura 44. Comportamiento del Rojo-6 con el RL-Nat y RL-6 a diferentes valores de pH

Cabe mencionar que a todos los colorantes en solución, se les midió el pH antes y después del contacto con el biosorbente, presentando pH iniciales entre 5.5 y 6, después del contacto para todos los casos en pH para el colorante con RL-Nat de 3.6 y RL-6 de 3 manteniéndose en todas las modificaciones del pH a las soluciones a excepción del pH = 2 que incrementaba a pH = 2.7 o 3. Aun cuando los pH iniciales no son el mejor medio de adsorción y en casos como el Am-5: RL-Nat se muestran los niveles de adsorción más bajos, sí existe remoción para todos los colorantes, en general se puede observar una mayor qt y por ende remoción de los colorantes con el biosorbente RL-6.

6.10 Isotermas de sorción

Después de realizar las cinéticas y establecer los parámetros de las mismas, se llevaron a cabo experimentos de equilibrio en la retención entre la concentración del contaminante en este caso el colorante Am-5, Az-1 y Ro-6, en la solución colorida o adsorbato(Ce) con la concentración del biosorbente sin acondicionar (RL-Nat) y (RL-6) acondicionada con FeCl_3 al 0.6% m/v (qe), los cuales reciben el nombre de isoterma de sorción o biosorción por el adsorbente. Los datos obtenidos de las isotermas se pueden graficar mostrando la capacidad de adsorción del residuo de limón (qe) en función de la concentración en equilibrio o concentración final del colorante (Ce). (Weber y Smith, 1987; Torres, 2011).

Isoterma de biosorción del Amarillo-5

Se realizaron contactos para el Am-5 con RL-Nat y RL-6. Como se observa, las isotermas no son lineales bajo condiciones experimentales, la capacidad de adsorción (qe) del Ama-5:RL-6 es más alta que la capacidad de adsorción (qe) del Am-5:RL-Nat, lo cual demuestra que posee una

mayor capacidad de adsorción el residuo de limón acondicionado con hierro como se puede ver en la Figura 45.

Esta Figura muestra una $q_e=1.22\text{mg/g}$ para el Ama-5:RL-6 y una $q_e=0.87\text{mg/g}$ para Am-5:RL-Nat, así como una concentración en equilibrio o concentración final del colorante (C_e), para el Ama-5:RL-6, $C_e=26.61\text{mg/L}$ y para el Am-5:RL-Nat, $C_e = 37.34\text{mg/L}$, demostrando también que la concentración del colorante en equilibrio es mayor para el colorante con el residuo de limón sin acondicionar, que el colorante con el residuo de limón acondicionado con FeCl_3 al 0.6%. Con esto se comprueba que el residuo de limón acondicionado con hierro presenta una mejor capacidad de remoción que el no modificado hasta el momento.

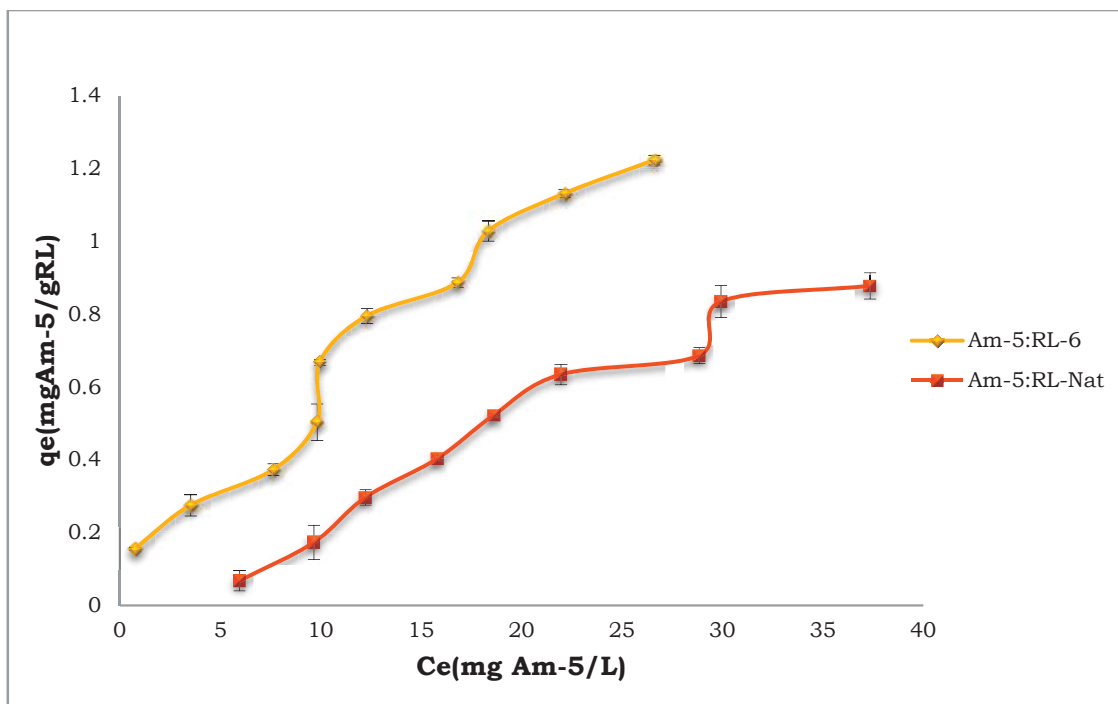


Figura 45 .Isoterma de sorción del Am-5 con RL-Nat y RL-6

Isoterma de biosorción del Azul-1

Se realizaron contactos para el Az-1 con RL-Nat y RL-6; como se observa, los isotermas no son lineales bajo condiciones experimentales, las q_e del Az-1:RL-6 y del Az-1:RL-Nat, alcanzan casi los mismos valores al igual que

la Ce ya que presenta una capacidad de adsorción(q_e) para el Az-1:RL-6 =8.0251 y una q_e =8.105 para el Az-1:RL-Nat y una concentración del colorante en equilibrio(C_e) para el Az-1:RL-6=132.59 mg/L y una C_e =138.23 mg/L, estos datos son aplicados en una solución m/v del colorante de 700mg/L, sin embargo el comportamiento se puede observar en Figura 46, siendo diferente la isoterma.

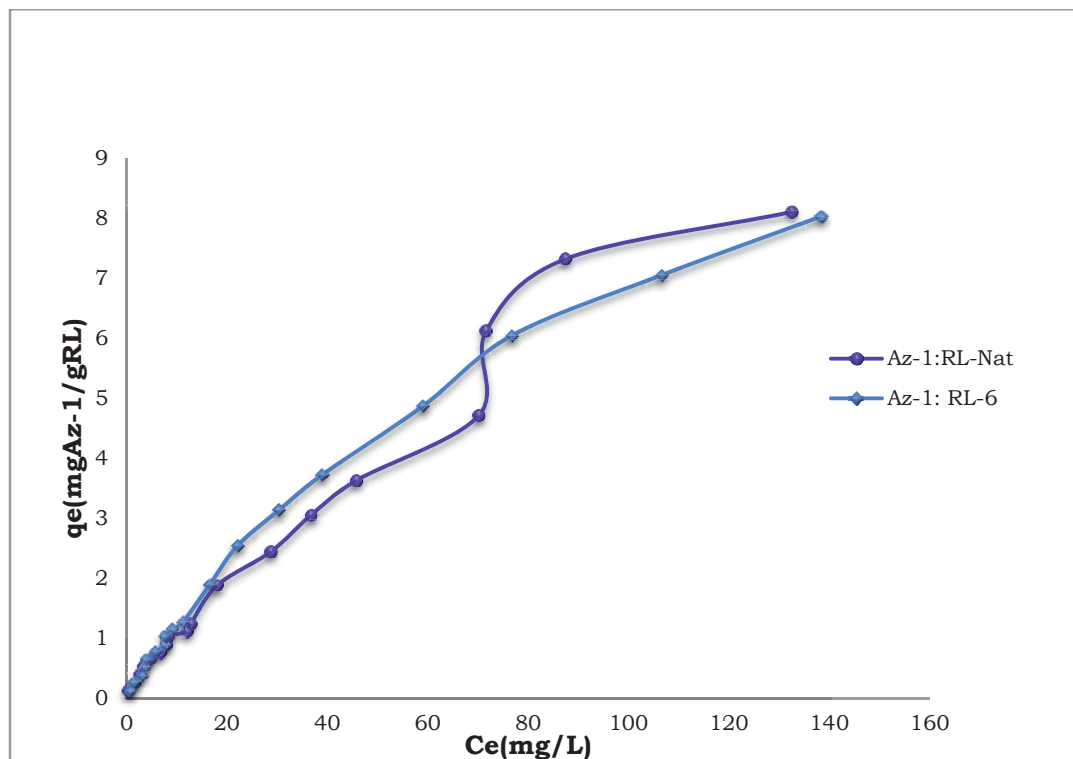


Figura 46 .Isoterma de sorción del Az-1 con RL-Nat y RL-6

Isoterma de biosorción del Rojo-6

Al igual que para el Am-5 y el Az-1 se realizaron contactos para el Rojo-6 (Ro-6) con RL-Nat y RL-6; como se observa, las isotermas no son lineales bajo condiciones experimentales, la capacidad de adsorción (q_e) del Ro-6:RL-6 =9.747 y la q_e =9.741; para el Ro-6:RL-Nat, presenta casi los mismos valores ya que para el Ro-6:RL-6 C_e =215.49 y para el Ro-6:RL-Nat C_e =215.12. El comportamiento mostrado en la Figura 47 es similar, siendo

las isothermas iguales, por lo que en este caso la modificación del biosorbente no es significativa.

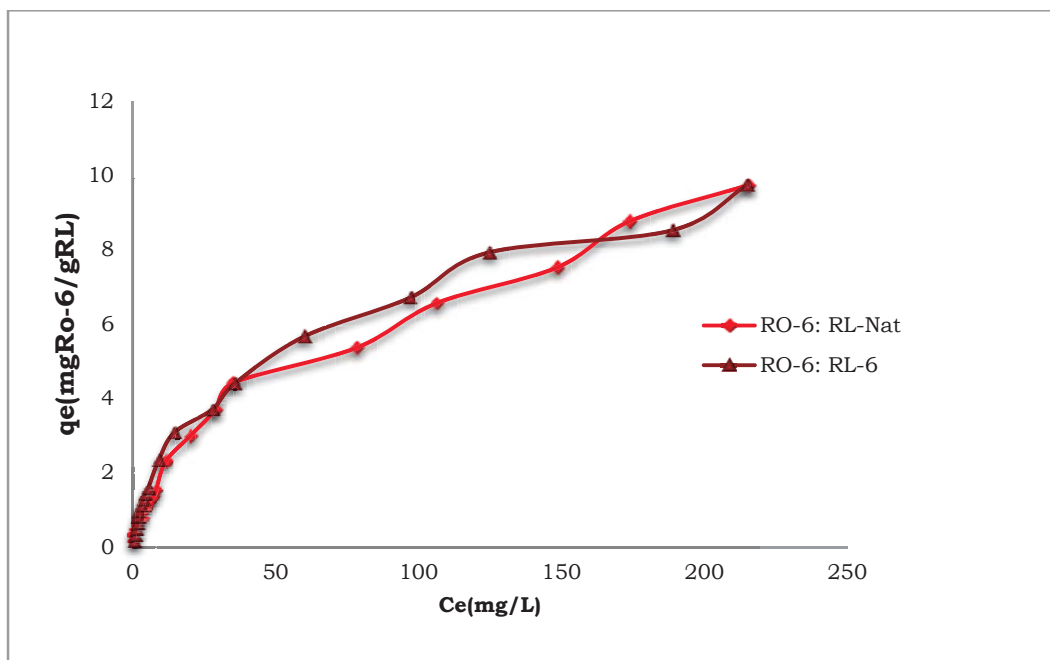


Figura 47. Isotherma de sorción del Ro-6 con RL-Nat y RL-6

6.11 Modelos de isothermas

Al igual que para los modelos cinéticos existen modelos isotérmicos, que si bien no describen el mecanismo por el cual se lleva a cabo la adsorción del colorante (Am-5, AZ-1 y Ro-6) con el residuo de limón (RL-Nat y RL-6), dan una mejor descripción del equilibrio de adsorción. Los modelos más conocidos y representados a continuación son los de Freundlich, Langmuir y el Langmuir-Freundlich.

Modelos de isothermas del Amarillo-5

Los modelos cinéticos del Amarillo-5 (AM-5) con el residuo de limón natural se muestran en la Figura 48. En esta gráfica se puede observar que se adecua más el modelo de Langmuir-Freundlich con una $R= 0.9923$, este modelo se utiliza para describir superficies heterogéneas, y se puede corroborar puesto que tanto la isoterma de Freundlich como la isoterma de

Langmuir, se comportan similarmente con una $R=0.974$. La isoterma de Langmuir-Freundlich describe superficies heterogéneas.

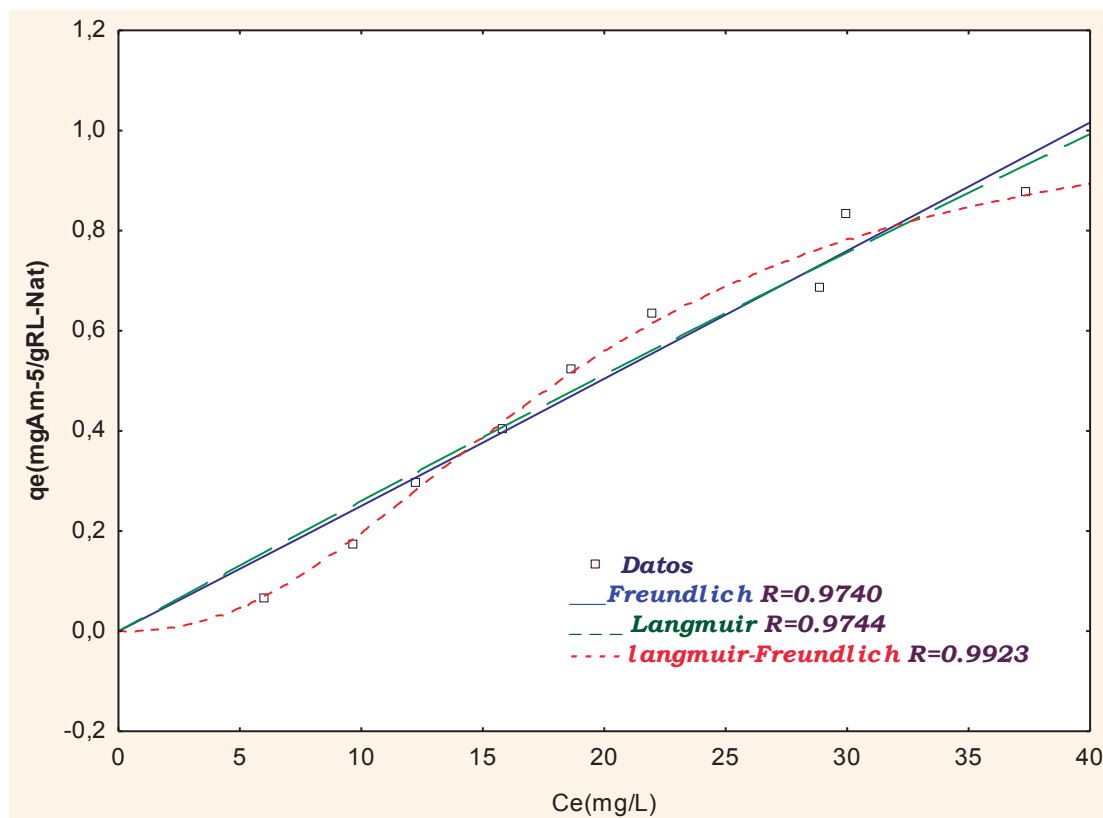


Figura 48. Modelos de isoterma de sorción del Am-5 con RL-Nat

El sistema del Amarillo-5 (Am-5) con el RL-6, se adecua a los tres modelos ya que poseen una $R=0.980$ por triplicado, que se muestra en la Figura 49. Por ende, también presenta superficies heterogéneas, al igual que la del residuo de limón natural como biosorbente.

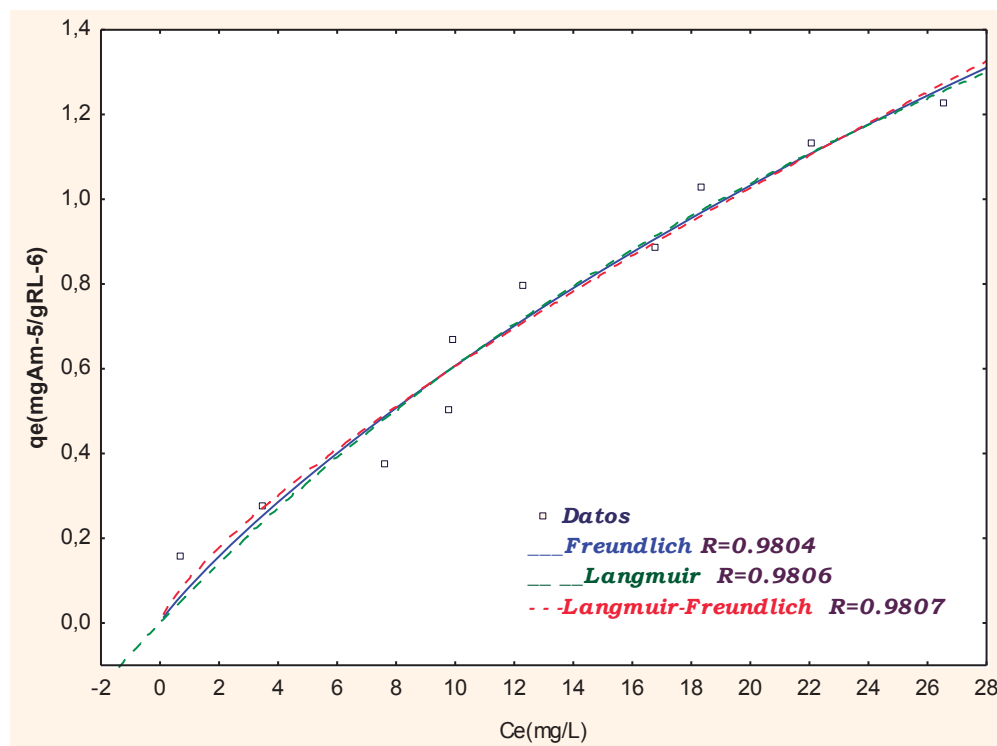


Figura 49. Modelos de isoterma de sorción del Am-5 con RL-6

En la Tabla 25, se muestran los parámetros tanto del Amarillo-5 (Am-5) con el residuo de cáscara de limón (RL-Nat) como con el residuo cáscara de limón modificada con FeCl_3 al 0.6% (RL-6).

Tabla 25. Parámetros isotérmicos del Amarillo-5 (Am-5).

Colorante /RL	Modelos de parámetros de isoterma									
	Freundlich			Langmuir			Langmuir- Freundlich			
	k_f	n	R	q_0	b	R	k_f	N	a	R
Am-5:RL-Nat	0.0243	0.9885	0.9740	16.065	0.0016	0.9744	0.0012	2.3019	0.0526	0.9923
Am-5:RL-6	0.1047	1.3126	0.9804	3.5583	0.0205	0.9806	0.0871	0.8925	0.0093	0.9807

A continuación se presenta la Tabla 26, en la que se muestra la capacidad de adsorción de algunos otros adsorbentes utilizados en la remoción del colorante Amarillo 5 (tartrazina).

Tabla 26. Capacidad de adsorción del amarillo-5(mg/g) de algunos materiales adsorbentes

Material	Capacidad de adsorción (mg Am-5/g RL)	Referencia
Residuos cáscara de limón	0.877	Este trabajo
Residuos cáscara de limón Acondicionado con FeCl ₃	1.22	Este trabajo
Carbón activado	121.3	Monser and Adhoum, 2008
Zeolita modifica con Fe	0.443	Hernández, 2010
Zeolita acondicionada con Fe	1.006±0.094	Alcántara, 2010
zeolítica sódica modificada con HDTMA-Br	1.0501	Torres, 2005
De-oiled soya	24.6	Mittal <i>et al.</i> , 2006
Bottom ash	12.6	Mittal <i>et al.</i> , 2006
Carbón activado de la pirólisis de lodos residuales	14	Torres, 2007

Modelos de Isotermas del Azul-1

Los modelos cinéticos del Azul-1 (Az-1) con el residuo de limón natural se indican en la Figura 50 donde se puede observar que el modelo que más se ajusta al sistema es el de Langmuir con una $R= 0.9884$. Este modelo se utiliza para describir superficies de monocapa, sin embargo tanto la isoterma de Freundlich como la isoterma de Langmuir-Freundlich, arrojan una R similar $R=0.9884$ con respecto a la de Langmuir. La isoterma de Langmuir- Freundlich describe superficies heterogéneas, lo que se puede adecuar a este modelo.

Respecto a los modelos del Azul-1(Az-1) con el RL-6, se adecua a los tres modelos ya que poseen una $R=0.999$ por triplicado mostrada en la Figura 51. Por ende, también presenta superficies heterogéneas

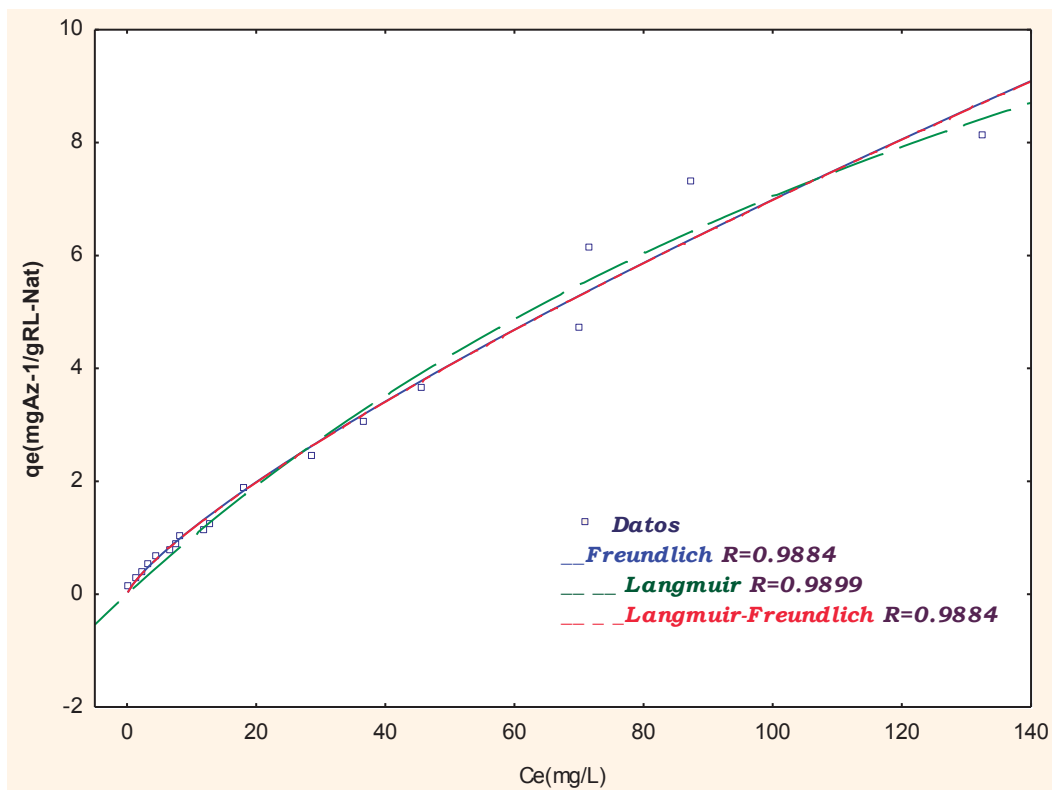


Figura 50. Modelos de isoterma de sorción del Az-1 con RL-Nat

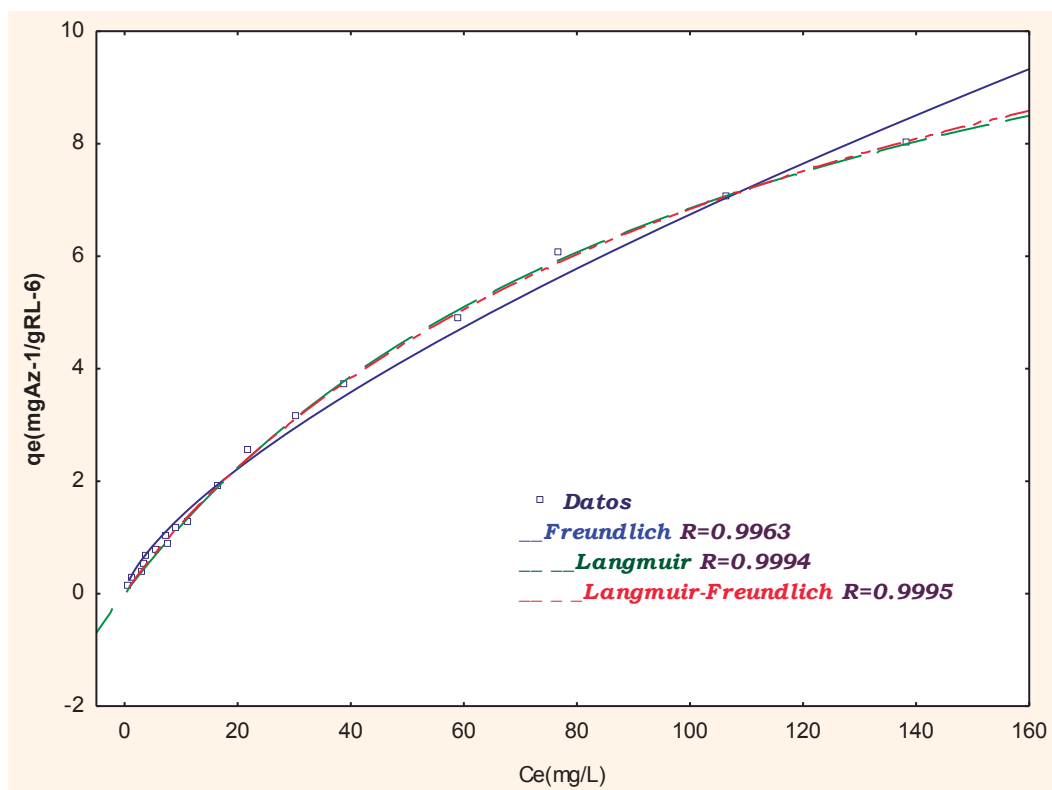


Figura 51. Modelos de isoterma de sorción del Az-1 con RL-6

En la Tabla 27, se presentan los parámetros tanto del Azul-1 (Az-1) con el residuo de cáscara de limón (RL-Nat) como con el residuo de cáscara de limón modificada con FeCl_3 al 0.6% (RL-6), se muestran los parámetros dados en los modelos de isothermas empíricos.

Tabla 27. Parámetros isotérmicos del Azul-1(Az-1).

Colorante /RL	Modelos de parámetros de isothermas									
	Freundlich			Langmuir			Langmuir-Freundlich			
	k_f	N	R	q_o	b	R	k_{LF}	n	a	R
Az-1:RL-Nat	0.1905	1.2784	0.9884	21.216	0.0049	0.9899	0.1883	0.7853	0.000009	0.9885
Az-1:RL-6	0.2805	1.4483	0.9963	14.17	0.0093	0.9994	0.1516	0.9510	0.00760	0.9995

A continuación se presenta en Tabla 28, la capacidad de adsorción de algunos otros adsorbentes utilizados en la adsorción del colorante Azul-1 o azul brillante.

Tabla 28.Capacidad de adsorción del Azul-1 o azul brillante (mg/g) de algunos materiales adsorbentes

Material	Capacidad de adsorción (mg Am-5/g RL)	Referencia
Residuos cáscara de limón	8.105	Este trabajo
Residuos cáscara de limón Acondicionado con FeCl_3	8.0251	Este trabajo
Plumas de gallina	39.062	Hormaza-Suarez, 2009

Modelos de isothermas del Rojo-6 (Ro-6).

Los modelos cinéticos del Rojo-6 (Ro-6) con el residuo de limón natural se indican en la Figura 52, donde se puede observar que se adecua más el modelo de Freundlich con una $R= 0.9958$, este modelo se utiliza para describir superficies heterogéneas, sin embargo, también la isoterma de Langmuir-Freundlich, que describe superficies heterogéneas, se puede adecuar a este modelo.

Respecto a los modelos del Rojo-6 (Ro-6) con el RL-6, se observa que se adecúan a los modelos de Freundlich con una $R=0.9958$ y Langmuir-

Freundlich ya que presenta una $R=0.9971$ mostrado (Figura 53) y por ende, también presenta superficies heterogéneas.

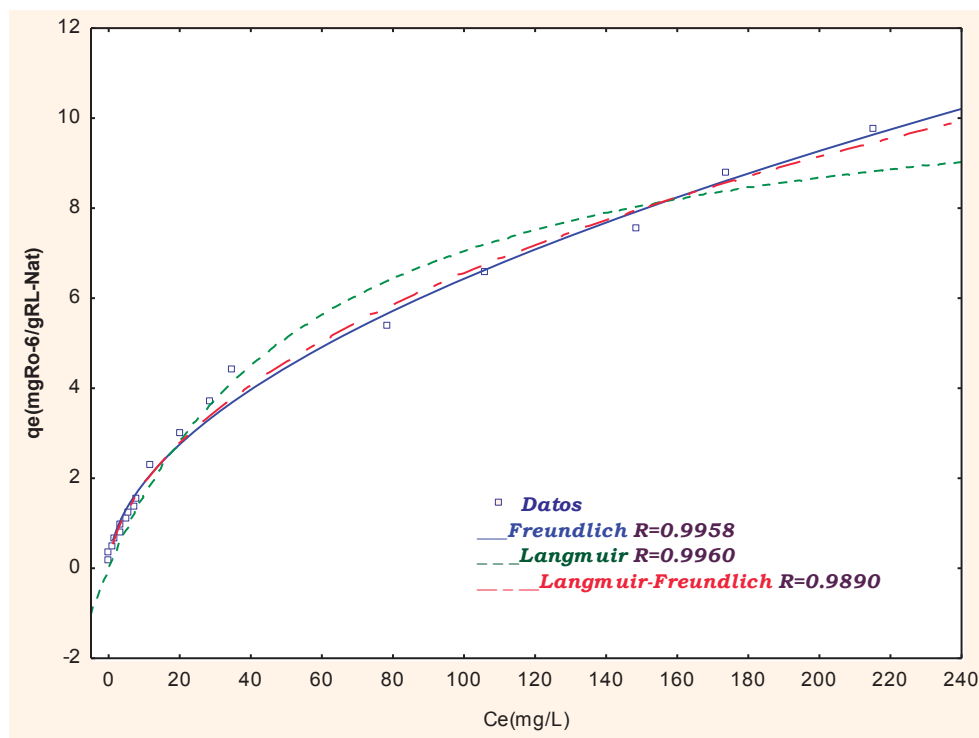


Figura 52. Modelos de isoterma de sorción del Ro-6 con RL-Nat

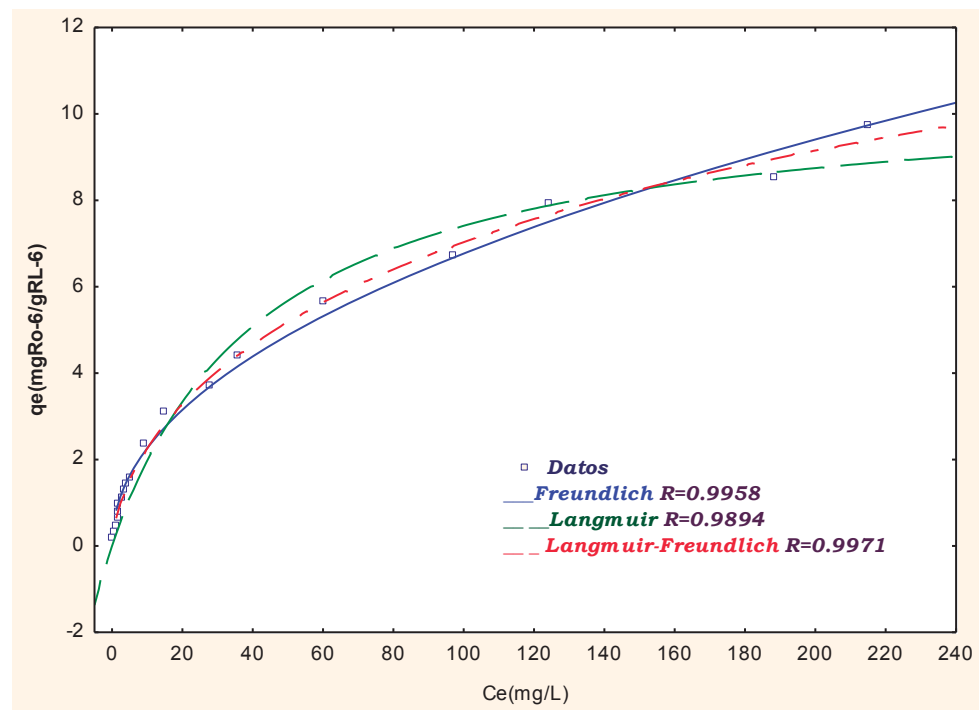


Figura 53. Modelos de isoterma de sorción del Ro-6 con RL-6

En la Tabla 29 se muestran los parámetros tanto del Azul-1 (Az-1) con el residuo cáscara de limón (RL-Nat) como con el residuo cascara de limón modificada con FeCl_3 al 0.6% (RL-6) y se presentan los parámetros dados en los modelos de isothermas empíricos.

Tabla 29. Parámetros isotérmicos del Rojo-6(Ro-6).

Colorante /RL	Modelos de parámetros de isothermas									
	Freundlich			Langmuir			Langmuir-Freundlich			
	k_f	n	R	q_0	b	R	k_{LF}	n	A	R
Ro-6:RL-Nat	0.5670	1.8962	0.9958	11.286	0.0166	0.9890	0.4968	0.600	0.00069	0.9960
Ro-6:RL-6	0.7614	2.1073	0.9958	10.670	0.0227	0.9894	0.6045	0.6226	0.0034	0.9979

A continuación se muestra en la Tabla 30, la capacidad de adsorción de algunos otros adsorbentes utilizados en la adsorción del colorante Azul-1 o azul brillante.

Tabla 30.Capacidad de adsorción del Rojo-6 ó rojo Ponceau 4R (mg/g) de algunos materiales adsorbentes

Material	Capacidad de adsorción (mg Am-5/g RL)	Referencia
Residuos cáscara de limón	9.741	Este trabajo
Residuos cáscara de limón acondicionado con FeCl_3	9.747	Este trabajo
Acícula de pino y yerba	10.58	Bottazzi-Ceretti, 2009

7. Conclusiones

El residuo de cáscara de limón es potencialmente un buen biosorbente de colorantes sintéticos grado alimenticio, aumentando su capacidad de adsorción al ser modificado con hierro para el caso del amarillo 5(tartrazina);sin embargo, para el caso de Azul-1(azul brillante) y el Rojo-6(Ponceau- 4R) si bien no ve aumentada la capacidad de remoción, tampoco la disminuye. Presenta buenos parámetros de biosorción ya que la cinética presenta tiempos de equilibrio relativamente cortos. En la mayoría de los casos los modelos de Elovich y P. Fraccional describen la cinética de biosorción implicando una quimisorción de los grupos funcionales presentes en los colorantes y los grupos presentes en los biosorbentes modificados y sin modificar.

A valores de pH ácidos y alcalinos el proceso de biosorción de todos los colorantes se ve afectado. En este trabajo, el proceso de biosorción se describe mejor mediante el modelo empírico de Langmuir-Freundlich lo cual indica una sorción sobre superficies heterogéneas.

8. Recomendaciones

- Ⓢ Realizar experimentos de sorción, utilizando una mezcla de los tres colorantes (Am-5, Az-1 y Ro-6) ya que son los más utilizados en la industria alimentaria, evidenciando si el RL-Nat y RL-6 siguen manteniendo su misma capacidad de remoción.
- Ⓢ Estudiar el comportamiento del RL-Nat y el RL-6 en procesos continuos (columnas), debido a que en las columnas se presentan otros tipos de factores que se deben tomar en cuenta y a que es otro tipo de proceso, tratando de ver si existe un mejor comportamiento e del biosorbente e incremento o disminución de adsorción, en este tipo de procesos.
- Ⓢ Investigar el mecanismo de desorción, regeneración y disposición final del Am-5, Az-1 y Ro-6 en RL-Nat y RL-6. Ya que es importante conocer el tipo de mecanismo de desorción para determinar el tiempo de utilidad del biosorbente y como se dispondrá el residuo final o si existe una posibilidad de reusó o recuperación del adsorbato.
- Ⓢ Utilizar agua de un efluente contaminado con algunos de estos colorantes y evaluar el comportamiento de sorción con RL-Nat y RL-6. Debido a que en un efluente residual de una industria alimentaria no solo contienen componentes si no también otro tipo de contaminantes como son metales, aceites entre otros, con lo que el residuo podría presentar un comportamiento diferente al reportado en este trabajo ya que podría presentar una disminución en su eficiencia de adsorción, o en la bioadsorción se podría presentar una pelea de sitios activos.
- Ⓢ Investigar sobre los posibles mecanismos de remoción de los Am-5, Az-1 y Ro-6 en RL-Nat y RL-6 a diferentes pH, para saber si es de

tipo químico o físico lo que también ayudara para confirmar si no es por la presencia de especies modificadoras de pH que se la remoción o es por el biosorbente en sí, además podría indicar el tipo de reacción que se está dando en la adsorción.

9. Referencias

- ▣ **Abdullah-Liewt** AG, Mohd Salleh MA, Siti Mazlina, MK,y Wagiran, (2005),R.Azo dye retiro por adsorción a partir de biomasa residuos bagazo de caña. Facultad de Ingeniería, Universiti Putra Malaysia, Serdang, Selangor, Malasia. Revista Internacional de Ingeniería y Tecnología, vol. 2, n ° 1, pp 8-13.
- ▣ **Aguilar** Ávila Dalia Samanta, (2010). “Uso de Residuos de Naranja (*Citrus sinensis*) y Tamarindo (*Tamarindus indica*) como biosorbentes en la remoción de plomo, cadmio y zinc de aguas contaminadas. Tesis para obtener el título de Químico Farmacobiologo. Facultad de Químico Farmacología.U.M.S.N.H. Morelia, Mich., México.
- ▣ **Aguilar M. I.**, Llorens M., Meseguer V., Ortuño J.F., Pérez Marín A.B., Sáez J. (2007). Tratamiento de Aguas Residuales. Aplicación de la Biosorción para la eliminación de Metales Pesados y Colorantes. En Importancia del Binomio “Suelo Materia Orgánica” en el desarrollo Sostenible. Mérida Yucatán 2007.
- ▣ **AL-Asheh** S; Banat F.; Al-Omari R. y Duvnjak Z. (2000). Predictions of binary sorption isotherms for the adsorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. Chemosphere 41 (5), 659-665.
- ▣ **Alcántara** Cobos A. (2010). “Remoción de tartrazina con una zeolita férrica”. Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico. Instituto Tecnológico de Toluca. Edo. México, México
- ▣ **Allen S. J.** y Koumanova B. (2005). Decolourisation of water/ wastewater using adsorption (Review). Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. 40. pp 175-192.
- ▣ **Anonimo1** consultado en marzo del (2011).
http://www.uia.mx/web/files/la_problematika_del_agua%20.pdf

- ❏ **Anonimo 2** consultado en marzo del (2011).
http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2000051/lecciones/cap01/06_02.htm
- ❏ **Anonimo 3** consultado en marzo del (2011).
http://www.explora.cl/images_new/Saberde/CienciasdeLaTierraYMedioAmbientales/cicloagua.
- ❏ **Aoyoma M.**; Tsuda M; Cho N.S. y Dois. (2000). Adsorption of trivalent chromium from dilute solution by conifer leaves. Wood Science and Technology, 34, 55-63.
- ❏ **Arroyave R.**, J. A., **Garcés G.**, L. F. y Mejía T., J., (2009). Empleo del reactivo de Fenton para la degradación del colorante tartrazina. Revista Lasallista de Investigación. Vol6 N° 1 (Enero – Junio del 2009); pp27 – 34.
- ❏ **Arroyave** Rojas., J. A., **Garcés G.**, L. F. **Arango R. A.**, **Agudelo L.**, C. M. y **Martínez R.**, C. A., (2008). Degradación del colorante tartrazina mediante fotocátalisis heterogénea empleando lámpara de luz ultravioleta. Revista de Producción Más Limpia. Vol. 3 N° 2 (Julio – Diciembre del 2008); pp21 – 32.
- ❏ **Arroyave** Rojas, Joan Amir y **Garcés Giraldo**, Luís Fernando. Tecnologías ambientalmente sostenibles. En: Revista de Producción Más Limpia. Vol.1 N° 2 (Julio – Diciembre de 2006); pp. 78 – 86.
- ❏ **Austin G. T.** 1992. “Manual de Procesos Químicos en la Industria”. Ed. McGraw-Hill. 1ª Edición en Español. México, 39: 899-923
- ❏ **Bateman B.**, Warner JO, Hutchinson E et al., (2004). The effects of a double blind, placebo controlled, artificial food colourings and benzoate preservative challenge on hyperactivity in a general population sample of preschool children. Arch Dis Child 2004;89:506-511

- ▣ **Bottazzi T., Ceretti H, (2009).** “ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE ROJO PONCEAU SOBRE ADSORBENTES DE BAJO COSTO”, Memorias Symposium, sobre adsorción, adsorbentes y sus aplicaciones, en SAN LUIS; argentina.
- ▣ **Cañizares-Villanueva R (2000).** Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana, Rev.Latin. de Micro.; [citada 2011 Nov 29].
- ▣ **Che Galicia Gamaliel, (2011).** “Remoción de un Colorante de los Efluentes de la Industria Textil Mediante Adsorción en una Zeolita Natural”. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias (Ingeniería Química).Universidad Autónoma Metropolitana.
- ▣ **Cortés M. R.; Solache-Ríos, M.; Martínez-Miranda, V. y Alfaro-Cuevas, R., (2007).** Sorption behavior of 4-chlorophenol from aqueous solutions by a surfactant-modified Mexican zeolitic rock in batch and fixed bed systems. Water, Air and Soil Pollution. 187:85-94.
- ▣ **Ding, Z.G; Gao, T.Y; Zhou, R.F; Xu, W.Y. y Liu, J; (2004),** Discoloration of methylene blue and wastewater from a plant by a Fe/Cu bimetallic system, China, Ind. Chemosphere. 55: 1207 – 1212.
- ▣ **DOF (1976).** Diario Oficial de la Federación.NMX-F-201-1976. Alimentos. Colorante Orgánico Sintético Amarillo No. 5 Tartrazina. Normas Mexicanas. Dirección General de Normas.
- ▣ **DOF (1975).** Diario Oficial de la Federación.Nmx-F-262-1975. Colorante Orgánico Sintético Rojo No. 6. Ponceau 4R. Normas Mexicanas. Dirección General de Normas.
- ▣ **Driss Alami Saloua Ben, (2010).** “Aprovechamiento de Hueso de Aceituna. Biosorción de Iones Metálicos”. Tesis de Doctorado. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Granada.

- ❏ **Ershoff** BH, (1977) Effects of diet on growth and survival of rats fed toxic levels of tartrazine (FD&C Yellow No.5) and sunset yellow FDF (FD&C) Yellow No.6) J Nutr 1977;107(5):822-828.
- ❏ **Flores-Vásquez**, J; Ly M; Tapia-Huanambal, N; Maldonado-García, H. (2001). Biorremediación de metales tóxicos en efluentes mineros aplicando biosorción, Rev. Del Inst. de Inv. 4(7).
- ❏ **Feng Q.**; Lin Q.; Gong F.; Sugita S. y Shoya M. (2004). Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. Journal of Colloid and Interface Science 278 (1), 1-8.
- ❏ **Garcés Giraldo**, Luís Fernando; et al., (2007) Fotocatálisis y Electrocoagulación para el tratamiento de aguas residuales: investigaciones y aplicaciones. Caldas: 174 p.
- ❏ **Garcés Giraldo**, Luís Fernando; et al., (2005); Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocatálisis. En: Revista Lasallista de Investigación. Vol. 2, N°1 (Enero – Junio del 2005); p. 15–18; 21-25.
- ❏ **Garcés Giraldo**, Luís Fernando; Mejía Franco, Edwin Alejandro. Y Santamaría Arango, Jorge Julián, (2004);. La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. En: Revista Lasallista de Investigación. Vol. 1, N° 1; p. 83–92.
- ❏ **García**, A., Thiex, N., Kalscheur K., Tjardes, K. (2003). Interpreting Hay and Haylage Analysis. College of Agriculture and Biological Sciences. 1-3..
- ❏ **García** S.I., Solache R.M., Olguín M.T. y Jiménez B.J. (1999). Preparation and characterization of mexican órgano clinoptilolite-heulandite mineral and its evaluation for the sorption with cadmium and cobalt. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.
- ❏ **Garg** V.K., Amita Moirangthem, Kumar Rakesh y Gupta Renuka (2004). Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian rosewood sawdust: a timber industry waste. Dyes and Pigments, 63:243–250.

- ❏ **Gutiérrez, M.C., Crespi, M. (2001).** "A review of electrochemical treatments for colour elimination". Journal Society of Dyers and Colourists, 115: 342-345.
- ❏ **Harpreet S. R., Mani S. B., Jadeep S., Y.K. B., Purva V., U.C. Banerjee. (2005).** "Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment". Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 35, 3: 219-238.
- ❏ **Hernández Velázquez Elena (2010).** "Sorción de cadmio en soluciones acuosas con una zeolita saturada con tartrazina". Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico. Instituto Tecnológico de Toluca. Edo. México, México
- ❏ **Higuera C.H.; Escalante H.H. y Laverde D. (2005).** Reducción del cromo contenido en efluentes líquidos de la industria del cuero, mediante un proceso adsorción - desorción con algas marinas. Scientia et Technica, XI, 29,115-119.
- ❏ **Ho Y.S. (2006).** "Review of second-order models for adsorption systems". Elsevier B.V. Taiwan, 682-684.
- ❏ **Ho Y.S., C.T. Huang y H.W. Huang. (2002).** Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. Process Biochemistry. 37: 1421-1430.
- ❏ **Ho Y.S. y G. McKay, (2000).** The kinetic of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. Water Research. 34(3): 735-742.
- ❏ **Hormaza, Angelina y Suarez García, Edgar.** Estudio del proceso de biosorción de dos colorantes estructuralmente diferentes sobre residuos avícolas. Rev. Soc. Quím. Perú, **2009**, vol.75, no.3, p.329-338.
- ❏ **Huang C. y Huang C.P (1996),** Application of *Aspergillus oryzae* and *Rhizopus Oryzae* for Cu (II) removal. Water Research, 1996, 9, 1985-1990.

- ❏ **Jiménez, C.B.E. (2002).** Contaminación Ambiental en México. Editorial LIMUSA. México. pp. 33-42.
- ❏ **Kira, R., Sawyer, R., Egan H. (2002).** Composición y análisis de alimentos de Pearson. Compañía editorial continental.
- ❏ **López-Leal M.A. (2009).** Aprovechamiento de los residuos del procesamiento de la madera (aserrín de pino) para tratamiento de aguas contaminadas con arsénico. Tesis de Licenciatura. Facultad de Biología. U.M.S.N.H. Morelia, Mich., México.
- ❏ **Marín Rangel Vania Marilyn, (2011).** “Biosorción de Arsénico (V) En Biomasa de *Trichoderma atroviride* cultivada sobre residuos de limón criollo (*Citrus aurantifolia* Swingle). Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias Biológicas. Área temática Biotecnología Alimentaria. Facultad de Químico Farmacología. U.M.S.N.H. Morelia, Mich., México.
- ❏ **Marín Rangel, V.M., Cortés Martínez, R., Martínez-Flores, H.E., (2010).** Memorias del 2º foro de la maestría de Ciencias Biológicas “Biosorción de Arsénico (V) En Biomasa de *Trichoderma atroviride* cultivada sobre residuos de limón criollo (*Citrus aurantifolia* Swingle). pp11-16, 23.
- ❏ **Marín-Stillman, L.E., (2010).** El Agua en México: Retos y oportunidades, Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) <http://www.aguaenmexico.org/images/aguareto.pdf> (Accesada en diciembre de 2010).
- ❏ **Martín L.M.A. (2008).** Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados. Tesis doctoral. Universidad de Granada, Departamento de química.
- ❏ **Martínez- Flores, H.E., y Figueroa, J.D.C. (2008).** Temas selectos en alimentos, nutrición y salud. Facultad de Químico Farmacobiología. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán. 204 pp.

- ❏ **McCann** D, Barrett A, Cooper A et al, **(2007)**. Food additives and hyperactive behavior in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: a randomized, double-blinded, placebo-controlled trial.
- ❏ Integración, productividad y responsabilidad ambiental: empleo de tecnologías avanzadas de oxidación para la degradación del pesticida **Mertect**. (11: **2007**: Santa Marta) Memorias del 50 Congreso Asociación Colombiana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental – ACODAL y XII Bolivariano de la Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental – AIDIS. Santa Marta ACODAL, pp. 1 – 8.
- ❏ **Mittal** A., Kurup L., Mittal J., **(2006)**. Adsorption isotherms, kinetics and column operations for the removal of hazardous dye, Tartrazine from aqueous solutions using waste materials: Bottom Ash and De-Oiled Soya, as adsorbents. El Sevier. Journal of Hazardous Materials. Vol. 136. pp. 567-578.
- ❏ **Moeller** G.E. y **Garzón** M.A. **(2003)**. “Desarrollo de tecnologías no convencionales para el tratamiento de efluentes de la fabricación de colorantes del tipo azo”. ANUARIO IMTA, 77-85.
- ❏ **Namasivayam C. y Kadirvelu K. (1999)** Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith. Carbón 37 (1), 79-84.
- ❏ **Ollgaard** H., Frost L., Galster J. y Hansen O. R. **(1998)**. “Survey of azo-colorantes in Denmark: Consumption, use, health and environmental aspects”. Ministry of Environmental and Energy, Denmark. Danish Environmental Protection Agency. 205.
- ❏ **Osorio** Echavarría Juliana, Vidal Benavides Ana Isabel, Quintero Díaz Juan Carlos **(2011)**. Decolorization of textile wastewater using the white rot fungi *anamorph R1 of Bjerkandera sp.* Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.º 57 pp. 85-93.

- ❏ **Pinzón-Bedoya**. M.L., Vera, V. L. E. (2009). Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. Dyna. 76(160): 95-106.
- ❏ **Pinzón-Bedoya M.L. (2005)**. Eliminación de Cadmio, Cinc y Cromo de Efluentes Líquidos por Biosorción mediante Posidonia Oceánica, Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Grupo de Investigación en Tecnología del Agua. Universidad de Murcia, España.
- ❏ **Priego-Mendoza, N., (2007)**. Obtención de fibra dietética a partir de sáculos de naranja aplicando un tratamiento con vapor. Tesis de Licenciatura. Universidad Tecnológica de la Mixteca. Huajapan de León, Oaxaca. 64pp.
- ❏ **Prosky, L., Asp, N.G., Schweizer, T., Furda, I., Devires, J. W. (1988)**. Determination of Insoluble, Soluble, and Total Dietary Fiber in Food and Products: Interlaboratory study. J. Assoc. Anal. Chem., 71:1018-23.
- ❏ **Popuri, S.R., Jammala, A., Abburi, K. (2007)**. Biosorption of hexavalent chromium using tamarind (*Tamarindus indica*) fruit shell-a comparative study. Journal of Biotechnology, 10(3):358-367.
- ❏ **Puente G.A., (2002)**. La Cadena Productiva del Limón Mexicano (*Citrus aurantifolia* swingle) Análisis de su Competitividad en el Estado de Colima. Consultado en Diciembre del 2010 en: <http://www.aserca.gob.mx/sicsa/estudios/analisis-limon.pdf>.
- ❏ **Quaiser, S. Saleemi, A.R. Umar. M., (2009)**. Biosorption of lead (II) and chromium (VI) on groundnut hull: equilibrium, kinetics and thermodynamics study. Electronic Journal of Biotechnology. 12 .
- ❏ **Qiu, H., Lv, L., Pan B-C.Zhang, Q-J., Zhang, W-M., Zhang, Q-X. (2009)**. Critical review in adsorption kinetic models. Journal of Zhejiang University Science A, 10.

- ❑ **Ramalakshmi** K., Mohan Rao L. Jagan, Takano-Ishikawa Yuko, Goto Masao, (2009). Bioactivities of low-grade green coffee and spent coffee in different in vitro model systems. Food Chemistry 115 ,79–85.
- ❑ **Ramos** Rincón Jaidith Marisol, (2010). “Estudio del proceso de biosorción de colorantes sobre borra (cuncho) de café”. Tesis de Maestría en Ciencias-Química. Línea de Investigación en Termodinámica. Facultad de Ciencias departamento de Química Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia.
- ❑ **Red Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED)**, (2001-2007). Temática VIII - G. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Brasil: Digital Grafic, p. 19 – 24.
- ❑ **Robinson, T, McMullan, G., Marchant, R., Nigman, P. (2001)**, Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies. With a proposed alternative. Bioresource Technology 77, 247- 255.
- ❑ **Robinson** D. S., Calvo Rebollar M. Bioquímica y valor nutritivo de los alimentos. 1991. Editorial Acribia. España. Consultado en: <http://milksci.inizar.es/bioquímica /uso.html>. Fecha de consulta: 19 de Diciembre de 2010.
- ❑ **Salinas** Hernández Claudia, (2010). “Evaluación de la sorción de un colorante de uso alimenticio con un material zeolítica acondicionado con sales de hierro”. Memorias del 2º Seminario de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental. División de Estudios de Investigación. Instituto Tecnológico de Toluca. Edo. México, México.
- ❑ **Salinas** Hernández Claudia, (2011). “Evaluación de la sorción de un colorante de uso alimenticio con un material zeolítica acondicionado con sales de hierro”. Tesis para obtener el título Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental. División de Estudios de Investigación. Instituto Tecnológico de Toluca. Edo. México, México.

- ❏ **Sánchez** Nedher, Vázquez Mario, Torres (Sanvaztor) Roberto (2010). Degradación y adsorción del colorante AZO RR239 en solución acuosa, por partículas de hierro “zero-valente” a nanoescala, inmovilizadas sobre aserrín. Instituto de Química. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.º 55. pp19.
- ❏ **Sathishkumar**, M., Binupriya, A.R., Swaminathan, K., Choi, J.G., Yun, S.E. (2008). Arsenite sorption in liquid-phase by *Aspergillus fumigatus*: Adsorption rates and isotherm studies. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 24:1813–1822
- ❏ **Sing**, K.S.W. ; D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniowska, (1985) Pure Applications Chemistry 57, 603.
- ❏ **Slejko**, F.L. 1985. Adsorption Technology: A step-step approach to process evaluation and application. Marcel Dekker inc. New York and Basel
- ❏ **Tahir** S.S. y **Rauf** Naseem, (2006). Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. Chemosphere, 63:1842–1848.
- ❏ **Tello Rendón**, Erick Danilo, (2000). Optimización de tecnologías fotocatalíticas de oxidación avanzada aplicada al tratamiento de residuos líquidos de laboratorio. Palma de Gran Canaria: Universidad de la Palma de Gran Canaria - Departamento de Química, p.329.
- ❏ **Tenorio-Rivas**, G. (2006). Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada p. 309
- ❏ **Tiwari D.P.**; Shing D.K. y Saksena D.N. (1998). A review on low cost adsorbent materials for heavy metals from industrial effluents. Jr. of Industrial Pollution p.147-150.

- ❏ **Torres** Abad Sandra Magali (2011). “Estudio de aprovechamiento del *Lechuguin Eichhornia Crassipes*, del embalse de la represa Daniel Palacios como biosorbente de metales pesados en el tratamiento de aguas residuales”, pp.44-48,60-64.
- ❏ **Torres** Pérez J., (2007). Regeneración de Zeolita Modificada y Material Carbonoso después de su saturación con un colorante azoico tóxico (Remazol Amarillo). Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias Ambientales. UAEM. Toluca, Edo. México, México.
- ❏ **Torres**, J., Solache, M. and Olguín, M. (2006). Sorption of azo dyes Mexican surfactantmodified clinoptilolite-rich tuff. Separation Science and Technology, 42: pp. 299–318.
- ❏ **Torres** Pérez Jonatan, (2005). “Evaluación de las propiedades adsorbentes de una roca zeolítica modificada para la remoción de colorantes azoicos como contaminantes del agua.” Tesis para obtener el título de Químico Farmacéutico Biólogo. UAEM. Toluca, Edo. México, México.
- ❏ **Tuesta**, Erika G., Vivas, Magali, Sun, Rosario *et al.*, (2005) Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes. *Rev. Soc. Quím. Perú*, vol.71, no.1, p.26-36.
- ❏ **Vázquez** del Mercado Rita (2007), ¡Encaucemos el Agua! Curriculum y guía de actividades para maestros/ Rita Vázquez del mercado Arribas, Edna Ibarrondo Franco, Rosalinda Uribe Visoso, Guillermo Larios de Anda, Guadalupe García Ríos,- México: IMTA, Octava reimpresión 2007, pp55, 90 117, 119, 232, 475, 476.
- ❏ **Weber**, J., Smith E. (1987). Simulation and design models for adsorption process. Environmental Science Technology.
- ❏ **Xuan**, Z., Tang, Y., Li, X., Liu, Y., Luo, F. (2006). Study on the equilibrium, kinetics and isotherm of biosorption of lead ions onto pretreated chemically modified orange peel. Biochemical Engineering Journal. 31: 160-164

- ▣ **Zollinger** H. (1987). "Colour chemistry. Síntesis, properties and aplicación of organic dyes and pigments" 3 rd Edition. Ed. Wiley-VCH, New York, 92-102.