



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS
DE HIDALGO**



FACULTAD DE QUÍMICO FARMACOBIOLOGÍA

TITULO DE LA TESIS

**REMOCIÓN DEL COLORANTE AZUL DIRECTO 71 USANDO
SEMILLAS DE GUAYABA MODIFICADAS CON SURFACTANTE.**

T E S I S

Para obtener el título de:

QUÍMICO FARMACOBIOLOGO

Presentado por:

ELIZABETH REYES VALDES

Director de Tesis:

D.C.Q. Raúl Cortés Martínez

Revisores: D.C. Consuelo de Jesús Cortés Penagos

D.C Ruth Alfaro Cuevas Villanueva

M.C. Luz Elena Arévalo León

D.C. Héctor Eduardo Martínez Flores

D.C. María Carmen Bartolomé Camacho

MORELIA MICH, enero de 2013.

CONTENIDOS

DEDICATORIA.....	i
INDICE DE TABLAS.....	ii
INDICE DE FIGURAS.....	iii
GLOSARIO.....	iv
RESUMEN.....	v
Capítulo I. INTRODUCCION.....	1
Capítulo II. MARCO TEORICO.....	3
2.1 El agua.....	3
2.1.1 Contaminación del agua.....	4
2.1.2 El agua en México.....	5
2.2 Contaminación de aguas por colorantes.....	6
2.2.1 Repercusión de colorantes.....	7
2.3 Colorantes.....	8
2.3.1 Clasificación de colorantes.....	9
2.4 Métodos de tratamiento de aguas contaminadas con colorantes.....	12
2.5 Procesos de adsorción.....	13
2.5.1 Adsorción física.....	14
2.5.2 Adsorción química.....	15
2.6 Cinética del proceso de adsorción.....	16
2.6.1 Modelos empíricos de cinética.....	16
2.7 Equilibrio del proceso de adsorción.....	18
2.7.1 Modelos de Isotermas.....	19
2.7.2 Isoterma de Freundlich.....	21
2.7.3 Isoterma de Langmuir.....	22
2.7.4 Isoterma de Langmuir-Freundlich.....	23
2.8 Proceso de biosorción.....	24

2.8.1 Naturaleza del adsorbente.....	24
2.8.2 Semilla de guayaba como biosorbente.....	26
2.8.3 Acondicionamiento de biosorbentes.....	27
2.8.4 Modificación con Surfactantes.....	28
Capítulo III JUSTIFICACIÓN E HIPÓTESIS.....	31
3.1 Justificación.....	31
3.2 Hipótesis.....	32
Capítulo IV OBJETIVOS.....	33
4.1 Objetivo General.....	33
4.2 Objetivos Particular.....	33
Capítulo V MATERIALES Y METODOS.....	35
5.1 Preparación del biosorbente.....	36
5.2 Acondicionamiento de las semillas de guayaba con bromuro de hexadeciltrimetilamonio.....	36
5.3 Caracterización de la semilla por Espectroscopia de Infrarrojo.....	36
5.4 Implementación del método analítico.....	37
5.4.1 Barrido del colorante Azul Directo 71.....	37
5.5 Pruebas de biosorción.....	37
5.5.1 Cinética del biosorbente con el colorante Azul Directo 71.....	38
5.5.2 Influencia de dosis de biosorbente.....	38
5.5.3 Remoción a diferentes valores pH.....	39
5.5.4 Isotermas de adsorción.....	39
Capítulo VI RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41
6.1 Curva de calibración.....	41
6.2 Caracterización.....	42
6.2.1 Espectroscopia de infrarrojo.....	42
6.3 Cinética de adsorción.....	47
6.3.1 Cinética de biosorción con la SGN-AD71.....	47
6.3.2 Cinética de adsorción con la SGA-AD71.....	49

6.3.3 Modelos empíricos de cinética.....	51
6.4 Efecto de la dosis de biosorbente.....	54
6.5 Efecto del pH en la biosorción.....	57
6.6 Isotherma de biosorción del colorante Azul Directo 71.....	59
6.7 Modelos de isothermas.....	62
7. CONCLUSIONES.....	68
8. RECOMENDACIONES.....	69
9. BIBLIOGRAFIA.....	70

DEDICATORIA

Partiré agradeciendo a mis seres más queridos, me refiero a mi papá Oscar Reyes y a mi mamá Elvia Valdes, seres amorosos de carácter humilde y sacrificado, que cambiaron su felicidad por verme crecer en todas las comodidades y oportunidades que me llevan hoy en día a ser una mujer de bien. Y a mis hermanos Jeymi, John, Oscar y Brenda; por todo su apoyo y amor brindado a lo largo de mi vida. A mi tío Rodolfo Reyes por todo su cariño y apoyo incondicional

A mis amigos: Raúl Cortes por todo su importante apoyo y motivación a lo largo de la tesis; a mi amigo Guillermo Baltierra por toda la motivación brindada.

Quiero agradecer también a mi compañera María de la Luz Rojas por sus acertados consejos.

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Métodos de tratamiento de aguas.....	12
Tabla 2: Longitudes de onda en FTIR y grupos funcionales para SGN y SGN- AD71.....	43
Tabla 3: Longitudes de onda en FTIR y grupos funcionales para SGA y SGA-AD71.....	44
Tabla 4: Longitudes de onda en FTIR y grupos funcionales para SGN-AD71 y SGA-AD71.....	45
Tabla 5:Valores de las constantes de modelos cinéticos para la SGN-AD71 y la SGA-AD71.....	53
Tabla 6: Parámetros isotérmicos SGN-DB71 y SGA-DB71.....	65

INDICE DE FIGURAS

Fig.1.Distribucion del agua.....	3
Fig.2. Usos del agua.....	4
Fig.3.Diferentes procesos de adsorción.....	13
Fig.4. Modelos de isotermas.....	21
Fig.5. Estructura adsorbente porosa y no porosa y su influencia en el tipo de adsorción.....	24
Fig.6. Estructura química del HDTMA.....	29
Fig.7.Diagrama de bloques de la fase experimental.....	34
Fig.8. Estructura del colorante azul directo 71.....	35
Fig.9. Curva de calibración del colorante Azul Directo 71.....	41
Fig.10. Espectro de semilla de guayaba natural (SGN) y semilla de guayaba natural con colorante (SGN-AD71).....	43
Fig.11. Espectro de SGA y SGA-AD71.....	44
Fig.12. Espectro de SGN-AD71 y SGA-AD71.....	46
Fig. 13. Cinética de adsorción de SGN-AD71.....	48
Fig.14. Cinética de adsorción de SGA-AD71.....	49
Fig.15. Modelos cinéticos del azul directo 71 con la SGN.....	51
Fig.16. Modelos cinéticos del azul directo 71 con semillas de guayaba modificadas con HDTMA.....	52
Fig.17. Dosis de biosorbente de la semilla de SGN.....	54
Fig.18. Dosis de biosorbente de la semilla de SGA.....	55
Fig.19. Remoción del AD71 A diferentes valores con SGN.....	57
Fig.20. Remoción del AD71 A diferentes valores con SGA.....	58
Fig.21. Efecto de la concentración con la SGN a (pH 4).....	59
Fig.22. Efecto de la concentración con la SGN a (pH 8).....	54
Fig.23.Efecto de la concentración con la SGA a (pH 4).....	60
Fig.24.Efecto de la concentración con la SGA a (pH 6).....	60
Fig.25. Isoterma de adsorción del colorante AD71 con SGN (pH 4).....	62
Fig. 26. Isoterma de adsorción del colorante AD71 con SGN (pH 8).....	63

Fig.27. Isotherma de adsorción del colorante AD71 con SGA (pH 4).....	64
Fig.28. Isotherma de adsorción del colorante AD71 con SGA (pH 6).....	65

GLOSARIO

Adsorción: Es un proceso que consiste en la captación de sustancias solubles en la superficie de un sólido

Adsorbato: Sustancia que se concentra en la superficie o se biosorbe.

Adsorbente: fase en que se concentra el adsorbato.

Biosorción: término empleado para describir el proceso de captación de sustancias contaminantes, basado en la propiedad que ciertos tipos de biomasa inactivas o muertas de poder enlazar y acumular diferentes tipos de contaminantes.

Colorante: compuesto químico, utilizado para colorear tejidos, productos alimenticios y otras sustancias.

Isoterma: es la relación que existe entre la cantidad de sustancia adsorbida por un adsorbente y la presión o concentración de equilibrio a una temperatura constante.

Surfactante: Los surfactantes son moléculas orgánicas que poseen propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas debido a que tienen una región polar (grupo funcional cargado) y otra no polar (cadena de hidrocarburo), respectivamente.

RESUMEN

Desde hace muchos años la generación de aguas residuales mediante industrias, genera un problema importante y con mucha repercusión para el ambiente. Los colorantes textiles tienen gran impacto en la contaminación de las aguas residuales. Los colorantes fabricados actualmente son muy variados y a menudo son sintetizados para resistir la degradación por exposición a la luz, agua y otras condiciones ambientales extremas, esto hace el tratamiento de efluentes coloreados más difícil (Sánchez y col., 2010).

Los últimos años se ha producido un enorme crecimiento, tanto en la puesta de equipos, instalaciones correctoras, así como el desarrollo de tecnologías alternativas respetuosas con el medio ambiente. Muchas de estas tecnologías están basadas en la retención del contaminante en un medio sólido que haga fácil su manipulación y /o posible recuperación del material, como es el caso de la adsorción. (Tuesta y col., 2005).

Debido a esto, en este trabajo fijamos como objetivo utilizar como biosorbente un material de desecho: la semilla de guayaba natural y acondicionada con surfactante, para evaluar su efecto en la remoción del colorante azul directo 71. Para lo cual se utilizó semilla de guayaba (*Psidium guajava* L., Myrtaceae), se lavó y se caracterizó mediante IR (infrarrojo); y se modificó con surfactante (HDTMA-Br), para mejorar su capacidad de remoción del colorante, posteriormente se evaluó su eficiencia en porcentaje de remoción del colorante.

Se evaluó la cinética de remoción del colorante con el biosorbente (semilla de guayaba), el impacto de diferentes dosis de biosorbente, la remoción a diferentes concentraciones y pH. La mayor remoción de colorante se obtuvo con 1g de biosorbente acondicionado en un tiempo de tres horas con treinta minutos de contacto.

Los resultados obtenidos mostraron que se logró la remoción del colorante *azul directo 71* (AD71) usando como biosorbente semillas de guayaba acondicionadas con surfactante, de las cuales se obtiene un porcentaje de remoción de colorante eficiente de (99%), en un tiempo de equilibrio menor que con la semilla natural la cual presenta una remoción del 66%.

Capítulo I.- INTRODUCCION

Los colorantes textiles tienen gran repercusión en la contaminación de las aguas residuales. Los colorantes fabricados actualmente son muy variados y a menudo son sintetizados para resistir la degradación por exposición a la luz, agua, y otras condiciones ambientales extremas, esto hace el tratamiento de efluentes coloreados más difícil.

En el contexto global de la industria de colorantes, los colorantes sintéticos tipos azo constituyen aproximadamente la mitad de la producción mundial (700.000 toneladas por año). Esto desde el punto de vista ambiental es importante, considerando que durante el proceso de teñido entre el 15-50% de estos quedan remanentes y son vertidos como agua residual (Sánchez y col., 2010).

Una gran proporción de los colorantes no son tóxicos a los organismos vivos. Sin embargo, la fuerte coloración que imparte a los cuerpos de descarga puede llegar a suprimir los procesos fotosintéticos en corrientes de agua, por lo que su presencia debe ser controlada. En general, las moléculas de los colorantes utilizados en la actualidad son estructuras muy variadas y complejas. La mayoría son de origen sintético, muy solubles en agua, altamente resistentes a la acción de agentes químicos y poco biodegradables. Sus estructuras frecuentemente contienen grupos azo, antraquinona o ftalocianina. (Rodríguez y col., 2002; Matías y col., 2002). Tal es el caso del colorante azul directo 71, que pertenece a los colorantes azo, el cual es ampliamente utilizado en la industria textil, en especial en la producción de jeans.

La biosorción es un proceso alternativo, económico y con impacto ambiental aceptable. El término biosorción se refiere a 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) (Vargas-Rodríguez y col., 2009).

Una amplia gama de materiales de bajo costo y con potencial de ser utilizados en la biosorción han sido estudiados para remover colorantes; estos incluyen madera, arcilla, cenizas, lodos activados, cáscaras de naranja y de plátano, cascara de avellana, cascara de trigo, (Namasivayam y col., 1996). De los cuales se reportaron resultados positivos en el uso de cascara de trigo para la remoción del colorante azul directo 71 (Bulut y col., 2006). Además, en la remoción de contaminantes de aguas utilizando biosorbentes se ha recurrido al acondicionamiento de estos materiales, con el fin de aumentar el potencial en su eficiencia, obteniendo con ello el mejoramiento de los resultados.

Por lo anterior el objetivo de este trabajo es utilizar las semillas de guayaba como biosorbente, en la remoción del colorante azul directo 71, el cual es considerado como contaminante de aguas residuales; además de evaluar el efecto de la modificación de las semillas con surfactante sobre dicha remoción.

Capítulo II. MARCO TEORICO

2.1 El agua

El agua es sinónimo de vida. Es el componente más abundante de los seres vivos; su proporción oscila entre un 60 y un 90%. En nuestro cuerpo hay aproximadamente 70% de agua. El agua desempeña una serie de funciones en los seres vivos; la mayoría de los productos químicos están disueltos en ella, y se necesita también para que ocurran todas las reacciones químicas (Monge y col., 2002).

En cuanto a su abundancia, la Tierra está cubierta por agua en un 75% de su superficie. Aproximadamente un 95% del agua se encuentra en los océanos y solamente un 5% en zonas continentales. Pero no toda esta agua es aprovechable.

Se puede encontrar en los tres estados físicos de la materia: sólido, líquido y gas. El agua en estado líquido es considerada como el disolvente universal por ello es muy difícil encontrarla en estado puro.

El agua es el sustento de la vida sobre el planeta Tierra. Podemos distinguir entre: el agua dulce, que representa el 5% del total que se encuentra fundamentalmente en los continentes, y el agua salada, que representa 95% del total que se encuentra en los océanos (Fig.1.)

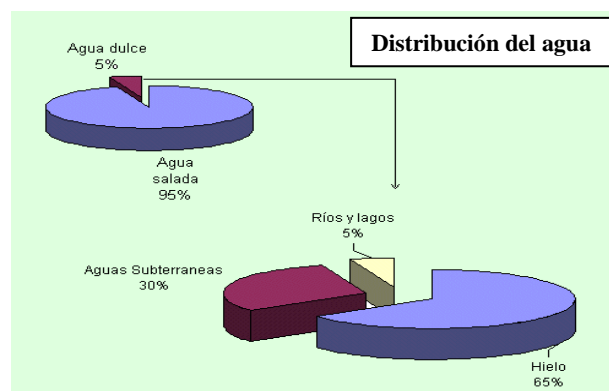


Fig. 1. Distribución del agua, (Mazari Hiriarte, 2005).

Los seres humanos, además utilizamos el agua para diversas actividades, como:

- Usos domésticos (10%).
- En la industria (20%)
- En la agricultura, ganadería (70%) (Fig. 2.).

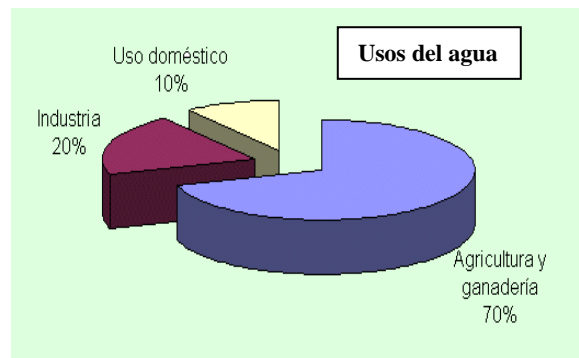


Fig. 2. Usos del agua. (Mazari Hiriarte, 2005)

El agua, además de ser indispensable para la vida, es un compuesto que forma parte de los seres vivos, desde los seres unicelulares más primitivos hasta la especie humana. La vida solo es posible en un medio con agua líquida, (Mazari Hiriarte, 2005).

2.1.1 Contaminación del agua

Se entiende por contaminación, de acuerdo con la ley de aguas, la acción y efecto de introducir materias o formas de energía, o introducir condiciones en el agua que, de modo directo o indirecto, impliquen una alteración perjudicial de su calidad en relación con los usos posteriores, con la salud humana, o con los ecosistemas acuáticos o terrestres, que deterioren o dificulten el disfrute y los usos del medio ambiente (Bravo-Sánchez, 2002).

La concentración de la población y el resultado del desarrollo de las actividades humanas asociadas a ésta, dan origen a la contaminación

antropogénica. Existen cuatro focos principales de este tipo de contaminación: la industrial, las descargas urbanas, la navegación y la ganadería.

Toda industria requiere para su funcionamiento grandes cantidades de agua, la cual luego de intervenir en los procesos industriales, contamina el medio en el que es vertida, por la gran variedad de materiales y fuentes de energía que puede aportar al agua: materia orgánica, incremento de pH y temperatura, radioactividad, aceites, grasas, etc. Entre las que se encuentran: las textiles, petroquímicas, lácteas, agroalimentarias, energéticas, papeleras, alimenticias, mineras y siderúrgicas

2.1.2 El agua en México.

Más de un 80% de los desechos peligrosos del mundo se producen en los países industrializados, mientras que en las naciones en vías de desarrollo un 70% de los residuos que se generan en las fábricas se vierten al agua sin ningún tipo de tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos disponibles (Rodríguez-Fernandez, 2006).

En la actualidad una de las problemáticas más graves que afronta la ciudad de México es el problema de la contaminación ambiental en diferentes aspectos: aire, tierra, agua, etc., siendo este último recurso el de mayor importancia y el que requiere especial atención, ya que en la República Mexicana el 80% del agua se encuentra a menos de 500 msnm, mientras que solo el 5% está arriba de la costa de los 2000 msnm, por lo que se dificulta el suministro hasta la ciudad.

El crecimiento de la actividad industrial, así como la elevada demanda por parte de la población, ha generado serias alteraciones ecológicas, ya que la descarga de aguas residuales de diferentes orígenes (industrial, doméstico, agrícola, ganadero, etc.) a los cuerpos de aguas naturales, se lleva a cabo sin ningún tipo de tratamiento, lo cual ha traído como

consecuencia la contaminación de prácticamente todas las cuencas hidrológicas que sirven de abastecimientos a los centros urbanos.

El 17% de las aguas residuales producidas en México son tratadas, de las cuales solamente el 9.25% alcanzó las eficiencias esperadas, utilizándose para ello procesos sofisticados con equipo de alto costo, lo cual representa una gran limitante en su aplicación por el aspecto económico y por las bajas eficiencias logradas (Gonzalez- Salazar, 2009).

Las aguas contaminadas pueden restaurarse a una condición de rehusó. Al respecto es necesario identificar cuál ha sido el daño y dar así al agua el tratamiento adecuado para la eliminación de cada una de las características indeseables según el destino que se pretenda dar. Estos tratamientos suelen ser complejos y costosos.

El agua es también en la industria uno de los insumos más importantes. La pureza del agua requiere cuidado especial, cuando interviene directa o indirectamente.

En los procesos químicos el costo del agua es mucho menor que el de los demás insumos, por lo que se le da un especial cuidado a su tratamiento sin que los costos representen una contribución significativa (Guerrero-Legarreta, 1991). No obstante se generan descargas sin tratamiento de residuos a las aguas, lo que genera un problema de contaminación.

2.2 Contaminación de aguas por colorantes.

La principal fuente de contaminantes del agua residual por parte de las industrias viene del teñido y los procesos de terminado de industrias textiles y alimentarias. Algunos de ellos incluyen: sólidos suspendidos (SS), demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de

oxígeno (DBO), color, acidez, basicidad y otros contaminantes inorgánicos. La mayoría de los contaminantes, excepto el color, se pueden remover por métodos fisicoquímicos generales. Los colorantes insolubles en agua se pueden remover por métodos físicos, como la floculación, o por métodos biológicos ya que se pueden adsorber sobre la biomasa (Glynn y col., 1999).

La industria textil utiliza grandes volúmenes de agua en su proceso, por lo tanto, se generan grandes cantidades de agua residual con una alta carga de contaminantes. En el proceso de teñido y estampado de telas se genera la mayor fuente de contaminación por el consumo de colorantes y agua; la concentración de colorantes en el agua residual de las empresas textiles puede variar de 100 a 500 mg/L (Sponza y col., 2004; Gonzales y col., 2008).

Se han identificado a los colorantes azoicos como compuestos problemáticos en las aguas residuales de la industria textil principalmente, ya que son altamente solubles y no pueden ser fácilmente removidos por sistemas de tratamiento biológicos aerobios convencionales. Los sistemas anaerobios pueden reducir la intensidad del color más satisfactoriamente que los procesos aerobios (Panswad y col., 2000).

2.2.1 Repercusión de los colorantes.

Una gran proporción de los colorantes no son tóxicos a los organismos vivos. Sin embargo, la fuerte coloración que imparte a los cuerpos de descarga puede llegar a suprimir los procesos fotosintéticos en corrientes de agua, por lo que su presencia debe ser controlada. En general, las moléculas de los colorantes utilizados en la actualidad son estructuras muy variadas y complejas. La mayoría son de origen sintético, muy solubles en agua, altamente resistentes a la acción de

agentes químicos y poco biodegradables. (Rodríguez y col., 2002; Matías y col., 2002).

La elevada coloración que presentan algunos efluentes industriales es consecuencia de diversas operaciones, como, por ejemplo, procesos textiles, elaboración de colorantes sintéticos, tintorerías, lavanderías industriales, entre otros.

En la industria textil, el color es aplicado directamente sobre las fibras durante el proceso de teñido, pero no todo queda retenido en ellas. Alrededor del 30% de los colorantes sintéticos consumidos en procesos textiles quedan remanentes en las aguas, para el caso de los colorantes directos, que son el objeto de este estudio, son colorantes muy estables y con alta demanda (Lizama y col., 2002; Gallego y col., 2002).

Los colorantes azoicos son particularmente difíciles de degradar, se han utilizado diferentes metodologías para su tratamiento, como procesos de coagulación, degradación fotocatalítica, filtración por membrana e intercambio iónico. A pesar que estos procesos producen efluentes de buena calidad, en la mayoría de los casos generan un alto costo (Maci, 1986)

2.3 Colorantes

Los colorantes son sustancias coloreadas que pueden fijarse con firmeza sobre los tejidos durante el proceso de tinción. Los colorantes azoicos constituyen una serie de compuestos que no existen en la naturaleza, que contienen a un grupo azo enlazado aromáticamente por dos lados como característica común y que, por ser fáciles de preparar a partir de los más variados componentes, superan en número a todas las demás clases de colorantes sintéticos en conjunto; por ello son de gran importancia técnica en la industria textil (Klages, 1968).

Los colorantes azo son compuestos químicos xenobióticos caracterizados por la presencia de uno o más grupos azo ($-N=N-$), considerados uno de los más importantes grupos de colorantes sintéticos. Son recalcitrantes a los procesos de biodegradación debido a su alta estabilidad a la luz y al ataque microbiano, originando una severa contaminación de ríos y agua subterránea en las áreas dónde se localizan industrias textiles y de colorantes (Stolz, 2001; Melgoza y col., 2009)

Basándose en los grupos funcionales ($-C-C-$, $-C-N-$, $-C-O-$, $-N-N-$, $-NO_2$, $-NH_3$, $-COOH$, $-SO_3H$ y $-OH$) se distinguen de 20 a 30 diferentes grupos de colorantes. Los colorantes azo (monoazo, diazo, triazo, poliazo), antraquinona, ftalocianina y trialilmetano, son los grupos más importantes, hablando en términos de cantidades producidas. Los colorantes azo representan una larga clase de colorantes orgánicos (60-70% del total) listados en el índice de color editado desde 1924 por la "Sociedad de Colorantes y Colorizantes y la Asociación Americana de Textiles Químicos y Colorantes". Entre los colorantes azo se encuentran colorantes ácidos, directos, reactivos, complejos metálicos, básicos, mordientes, dispersos y pigmentos, los cuales son una gran mayoría de los colorantes descargados por industrias dedicadas a los procesos textiles.

2.3.1 Clasificación de colorantes

Colorantes ácidos: Son compuestos aniónicos que principalmente se utilizan en las fábricas para teñir materiales como lana, poliamida, seda y acrílico modificado. La mayoría de los colorantes ácidos son compuestos azo, antraquinona y trialilmetano. El adjetivo "ácido" se refiere al pH en el colorante, más que a la presencia de grupos ácidos (sulfonato, carboxilo) en la estructura molecular de estos colorantes.

Colorantes Directos: Son moléculas relativamente largas con una alta afinidad especialmente por fibras de celulosa. Las fuerzas de Van Der Waals los anclan a las fibras. Los colorantes directos son en su mayoría colorantes azo, con más de un enlace azo o ftalocianina. Ejemplo de ello es el colorante Azul Directo 71(DB71) que presenta cuatro grupos SO_3^- , tres enlaces azo, un grupo hidroxilo y una amina primaria. Es soluble en agua, ligeramente soluble en etanol e insoluble en otros solventes orgánicos. Estos colorantes se usan frecuentemente en la industria textil para el teñido de productos de gran volumen de ventas como son los jeans (Tuesta y col., 2005).

Colorantes reactivos: Son colorantes con grupos reactivos que forman enlaces covalentes con grupos OH-, NH- y CH- en fibras (algodón, lana seda, y nylon). El grupo reactivo es a menudo un anillo aromático heterocíclico substituido con cloro o flúor. Otro grupo reactivo es el vinil sulfonato. El uso de colorantes reactivos se ha incrementado desde su introducción en 1956, especialmente en países industrializados. A pesar de la adición de grandes cantidades de sal y urea (60 y 200 g/L respectivamente) para incrementar el grado de fijación se estima que del 10 al 50% no reacciona con el tejido y permanece (hidrolizado) en la fase acuosa. En la tinción con colorantes reactivos es una reacción indeseable ya que disminuye el grado de fijación.

Colorantes con complejos metálicos: Entre los colorantes ácidos y reactivos, se pueden encontrar muchos colorantes con complejos metálicos. Estos constan de complejos fuertes de un átomo de metal (usualmente cromo, cobre, cobalto o níquel) y una o dos moléculas de colorante. Normalmente son compuestos azo.

Colorantes básicos: Son compuestos catiónicos que se utilizan para teñir fibras que contienen grupos ácidos, usualmente fibras sintéticas como poliacrílico modificado dichos colorantes se enlazan a los grupos

ácidos de las fibras. La mayoría de los colorantes básicos son compuestos diarilmetano, triarilmetano, antraquinona o azo.

Colorantes mordientes: Se fijan a las telas por adición de un mordiente, un químico que se combina con el colorante y la fibra. Aunque, estos colorantes son probablemente uno de los más viejos usados en la tinción, su uso ha disminuido gradualmente: solamente el 23% de los 600 diferentes colorantes mordientes listados en el índice de color son producidos en la actualidad. Son usados con lana, piel, seda, papel y fibras de celulosa modificadas. La mayoría de los colorantes mordientes son compuestos azo, oxacina, o triarilmetano y contienen usualmente complejos dicromato y cromo.

Colorantes dispersos: Son colorantes muy poco solubles para penetrar fibras sintéticas (acetato de celulosa, poliéster, poliamida, etc.). Su difusión requiere un tratamiento térmico previo ($>120^{\circ}$) o la adición de suavizantes químicos. Los colorantes dispersos forman el tercer grupo más grande de colorantes del índice de color: cerca de 1400 diferentes compuestos, de los cuales sólo cerca del 40% son producidos actualmente. Son usualmente compuestos azo y nitro (amarillo o rojo) antraquinonas (azul y verde) o compuestos azo metálicos (todos los colores).

Colorantes pigmento: Son compuestos no iónicos e insolubles, y son hechos de una solución acuosa dispersa, por lo que requiere el uso de agentes dispersantes. La mayoría de estos compuestos son colorantes azo (amarillo, naranja, y rojo) o complejos metálicos (Van der-Zee, 2002).

2.4 Métodos de tratamiento de aguas contaminadas con colorantes

Dentro de los métodos para la remoción de colorantes se encuentran procesos químicos, físicos y biológicos. Específicamente para el tratamiento de colorantes en las aguas residuales se usan métodos de adsorción, coagulación, neutralización, degradación fotocatalítica, filtración por membrana e intercambio iónico (Axelsson y col., 2006). A continuación se muestran los métodos de tratamiento de aguas (Tabla 1):

Tabla 1. Métodos de tratamiento de aguas, (Ramos-Leiyva., 2010).

Método	Característica	Ventaja / Desventaja
ADSORCION	Decoloración por adsorción e intercambio iónico con el colorante.	Eficiencia solo bajo condiciones específicas como pH, temperatura.
MEMBRANAS DE FILTRACION	Clarificación, concentración y separación de contaminantes. Altos costos.	Resistencia a temperaturas y Ataque microbiano. Pueden ocurrir taponamientos, no se reutiliza.
IRRADIACION	Rompimiento de moléculas	Altos costos
COAGULACION	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.
FOTOQUIMICOS	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.
OZONIZACION	Oxidación de fenoles, pesticidas y colorantes por acción del O ₃ .	Decoloración del efluente. Generación de compuestos tóxicos.
DESTRUCCION ELECTROQUÍMICA	Destrucción de colorantes por tratamientos electroquímicos	No consumo de químicos, no producción de lodos.

		Altos costos
--	--	--------------

2.5 Proceso de adsorción

El proceso de adsorción consiste en la captación de sustancias solubles en la superficie de un sólido. Un parámetro fundamental en este caso será la superficie específica del sólido, dado que el compuesto soluble a eliminar se ha de concentrar en la superficie del mismo. La necesidad de una mayor calidad de las aguas está haciendo que este tratamiento esté en auge. Es considerado como un tratamiento de clarificación y, por lo tanto, uno de los sistemas de tratamientos más usuales, especialmente con posterioridad a un tratamiento biológico.

Existen variables que ejercen influencia en la capacidad de adsorción durante el proceso, entre las que se deben mencionar: la relación adsorbente/disolución, el tamaño de partícula, temperatura y el pH (Aguilar y col., 2007; Rodríguez y col., 2009).

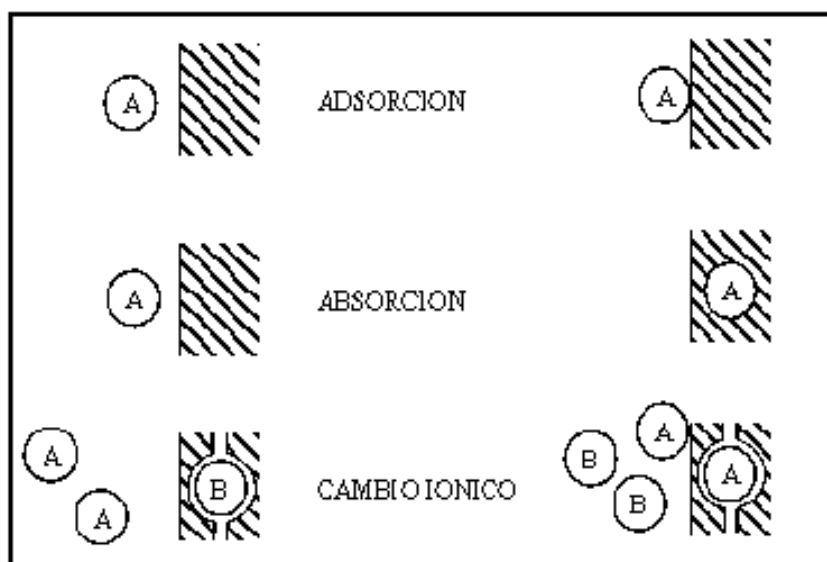


Fig.3. Diferentes procesos de sorción (Alami, 2010).

Por el contrario la absorción es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase interpenetran casi uniformemente en los de otra fase (Fig.3.) constituyéndose una solución con esta segunda (Walter y col., 2003; Saloau, 2010).

La adsorción desde una solución a un sólido ocurre como resultado de una de las dos propiedades características de un sistema disolvente soluto-sólido, o una combinación de las mismas. La fuerza impulsora primaria de la adsorción puede ser una consecuencia del carácter liofóbico (no afinidad al disolvente) del soluto respecto al disolvente particular o a una afinidad elevada del soluto por el sólido. Para la mayoría de los sistemas encontrados en el tratamiento del agua, la adsorción tiene lugar por una acción combinada de las dos fuerzas (Walter y col., 2003).

Factores que afectan a la adsorción (Rodríguez y col., 2006):

- Solubilidad: Menor solubilidad, mejor adsorción.
- Estructura molecular: Más ramificada, mejor adsorción.
- Peso molecular: Grandes moléculas, mejor adsorción.
- Polaridad: Menor polaridad, mejor adsorción.
- Grado de saturación: Insaturados, mejor adsorción

2.5.1 Adsorción física

La adsorción física se debe a fuerzas de atracción secundarias (Van Der Waals), como las interacciones dipolo-dipolo, y se asemeja a la condensación de las moléculas de un vapor sobre un líquido de la misma composición (Glynn y col., 1999).

La adsorción física es una asociación de las moléculas de adsorbato con la superficie del adsorbente caracterizado por:

1. Se trata de una asociación a través de interacciones débiles, de tipo electrostático.
2. Es una interacción no específica. No depende de la naturaleza química del adsorbato ni del adsorbente.
3. En este tipo de adsorción es posible la formación de multicapas (Peral, 2006).

2.5.2 Adsorción química.

La quimisorción o adsorción química: implica formación de enlaces químicos. Se asemeja a una reacción química y requiere una transferencia de electrones entre el adsorbente y el adsorbato. La importancia de la quimisorción es capital, pues casi todas las reacciones catalizadas por un sólido requieren, como etapa intermedia en el proceso global la quimisorción de uno o más reactantes (Glynn y col., 1999).

La adsorción química se distingue de la física de acuerdo con las siguientes características:

1. Las fuerzas de interacción entre adsorbato y adsorbente son fuertes; se establecen enlaces químicos, lo cual requiere la pérdida de las moléculas de solvatación.
2. La interacción entre adsorbato y adsorbente es específica y, por lo tanto, depende de sus respectivas naturalezas químicas.
3. La adsorción es en monocapas (Peral., 2006).

Hoy por hoy, una de las aplicaciones más importantes de la adsorción es en la remoción de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en aguas potables y descargas residuales municipales e industriales. (Cooney, 1998; Ramos-Leyva, 2006).

2.6 Cinética del proceso de adsorción.

No todas las reacciones químicas alcanzan el equilibrio con rapidez. Aquellas que dependen del tiempo se conocen como reacciones cinéticas. La cinética de reacción se define como el estudio de los efectos de la temperatura, la presión y la concentración en la velocidad de una reacción química (Izquierdo y col., 2004).

En términos generales las etapas de la cinética de adsorción, pueden resumirse en:

- Transferencia externa de materia a partir de la solución hasta las proximidades de la superficie externa del sólido biosorbente.
- Transferencia de materia interna o difusión de la sustancia en solución al interior de los poros del sólido biosorbente.
- Biosorción de la sustancia en los centros activos del biosorbente (Ho y col., 1999).

Para el diseño práctico de un proceso, la velocidad de biosorción y el comportamiento dinámico del sistema son factores muy importantes. La elección de un buen modelo matemático se convierte en una herramienta muy importante para describir el comportamiento del colorante que es retenido por un determinado biosorbente. Para ello, el modelo debe incorporar parámetros que incluyan los aspectos que controlan la velocidad del proceso.

2.6.1 Modelos empíricos de cinética

Actualmente, existen ciertos modelos matemáticos empíricos que se utilizan en la obtención de parámetros cinéticos que pueden ser útiles en cálculos posteriores.

Modelo de Lagergren

Uno de ellos es el propuesto por Lagergren (1898) que consiste en una ecuación de pseudo primer-orden basada en una reacción superficial, la cual está representada por:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_L t \quad \dots (1)$$

Dónde:

K_L =constante de velocidad de adsorción de pseudo-primer orden (L/h)

q_e =capacidad de adsorción en el equilibrio, (mg/g)

q_t = capacidad de adsorción en un momento dado, t (mg/g)

Modelo de Elovich

Se utiliza para determinar la cinética de quimisorción de gases sobre sólidos, pero también se utiliza para describir la adsorción de contaminantes en soluciones acuosas, se expresa generalmente con la siguiente ecuación.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad \dots (2)$$

q_t = capacidad de adsorción en un momento dado, t (mg/g)

α = tasa inicial de adsorción (mg/g h).

β = constante de desorción durante el experimento

Modelo de pseudo segundo orden

La ecuación de pseudo-segundo orden se utiliza para describir la cinética de remoción de metales pesados en un adsorbente en particular (Herrejon y col., 2008; Jiménez y col., Torres y col., 2011)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \dots (3)$$

Dónde:

q_t = cantidad de metal adsorbido (mg/g)

q_e = capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g)

K_2 = constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo

Modelo de potencial fraccional

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

$$q_t = at^b \quad \dots (4)$$

Dónde:

q_t = 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:

$$\ln q_t = \ln a + b \ln t \quad \dots (5)$$

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- Martínez, 2007).

2.7 Equilibrio del proceso de adsorción

La adsorción positiva en un sistema sólido-líquido proviene de la separación del soluto de la solución y su concentración en la superficie de un sólido hasta que se establece un equilibrio dinámico en la

superficie, entre la concentración de soluto que permanece en la solución y la concentración superficial del soluto en el adsorbente. En el equilibrio, existe una distribución definida de soluto entre la fase líquida y sólida. Donde se presenta la cantidad de sustancia adsorbida (adsorbente) por unidad de masa del sólido (adsorbato), frente a la concentración de equilibrio. El contacto apropiado entre la solución y la fase sólida puede ser llevado en tanques de agitación o en flujo continuo, que tienen en común algunas características, pero en general difieren una de otra.

2.7.1 Modelos de Isotermas

Las isotermas de adsorción nos ayudan a determinar las propiedades de los adsorbentes como el volumen y tamaño del poro, la energía de distribución y el área superficial específica. Las isotermas también pueden ser utilizadas para obtener información referente al mecanismo de desorción que está ligado estrechamente con las interacciones de las moléculas del adsorbato y adsorbente.

Por lo tanto, la eficiencia de un adsorbente puede estimarse a través de las isotermas de adsorción. La interpretación correcta de las isotermas de adsorción experimentales se puede realizar en función de ecuaciones matemáticas. Estas ecuaciones se derivan suponiendo un modelo físico ideal para el sistema de adsorción. Las suposiciones del modelo son el resultado de las observaciones experimentales. Las isotermas de adsorción proporcionan información valiosa para la estimación del rendimiento en un proceso a gran escala. En primer lugar, ayudan a determinar la posibilidad de alcanzar un alto nivel de pureza para un adsorbente dado. Esto es importante cuando existen varias impurezas y una o más son pobremente adsorbidas. En segundo lugar, las isotermas de adsorción permiten calcular la cantidad de sustancia adsorbida en el equilibrio (q_e), la cual tiene un mayor impacto sobre la economía del

proceso, también pueden ser usadas para predecir el comportamiento relativo de diferentes tipos de adsorbentes.

Pueden presentarse diferentes tipos de isothermas de adsorción. Las más comunes se obtienen para sistemas en los cuales la adsorción conduce a la deposición de una capa simple de moléculas de soluto en la superficie del sólido.

Ocasionalmente se forman capas multimoleculares en la superficie del sólido. Por lo tanto, deben utilizarse modelos de adsorción más complejos para una adecuada descripción del fenómeno. Se han desarrollado varios modelos para describir estas relaciones. Algunos de ellos se basan solamente en la forma gráfica de la adsorción y la desorción; mientras que otros son puramente empíricos e intentan correlacionar los datos experimentales en ecuaciones simples con dos o tres parámetros como máximo: mientras más parámetros en la ecuación, mejor será el ajuste entre los datos experimentales y la ecuación empírica (Suzuki, 1990; Freeman, 1988, Galicia-Che, 2011).

La isoterma puede ajustarse a modelos de tipo general, basados en esquemas generales de interacción que ocurren en la interface (Peral, 2006).

La adsorción de un contaminante ha sido evaluada mediante la utilización de modelos de isothermas; entre los modelos o ecuaciones más utilizadas se encuentran los modelos de Langmuir y Freundlich (Fig.4.) para determinar la concentración y efecto de adsorción:

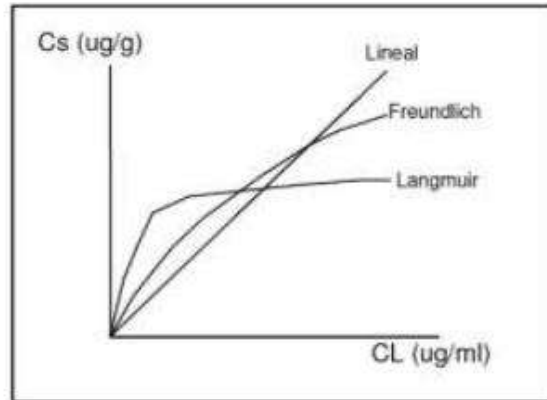


Fig.4. Modelos de isoterma (Salinas-Hernandez, 2011).

2.7.2 Isotherma de Freundlich

La ecuación de Freundlich es una de las primeras propuestas para relacionar la cantidad adsorbida con la concentración del material en la solución.

Este modelo se aplica en estudios en Batch, la ecuación empírica de Freundlich, generalmente se ajusta a procesos de sorción sobre superficies heterogéneas y está arreglada quedando la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad \dots (6)$$

Dónde:

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.

2.7.3 Isoterma de Langmuir

Un modelo de adsorción de aplicabilidad general es la isoterma de Langmuir, este modelo es aplicable tanto en interface sólido-líquido como en sólido gas; se basa en la siguiente hipótesis:

1. La superficie del sólido contiene un número determinado de sitios de adsorción (lugares de la superficie del adsorbente donde se acomodan moléculas del adsorbato). En el equilibrio, una determinada fracción de sitios están ocupados (grado de recubrimiento), mientras que el resto permanecen vacíos.
2. El calor de adsorción, consecuencia directa de la fuerza de las interacciones adsorbato-adsorbente, no depende de la fracción de la superficie recubierta. Ello significa que todos los sitios de adsorción son equivalentes, es decir, que la superficie es uniforme.
3. No se establecen interacciones entre moléculas vecinas. Los sitios de adsorción están suficientemente alejados entre sí, de manera que las moléculas de adsorbato contiguas no se ejercen ninguna influencia. Como consecuencia de ello, la probabilidad de ocupación de un sitio de adsorción no depende de la fracción recubierta (Peral, 2006).

La isoterma de Langmuir es más acertada para la interpretación de los datos que la de Freundlich quedando la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_0 a_L C_e}{1 + a_L C_e} = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \dots\dots(6)$$

Dónde:

q_e = concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente.

C_e = concentración de soluto en el equilibrio.

q_0 = concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente requerido para la capacidad de monocapa.

a_L = constante relacionada con el calor de adsorción q .

Este isoterma indica que se trata de un sistema con superficie homogénea en donde se forma una monocapa de soluto y el equilibrio se alcanza cuando el fenómeno de adsorción es igual al fenómeno de desorción; mientras que la isoterma de Freundlich indica que hay interacción entre las moléculas de la primera capa, es decir puede formar una bicapa y la superficie es heterogénea.

2.7.4 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-Pérez, 2006):

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + a_{LF} C_e^{1/n}} \dots (7)$$

Dónde:

q_e = concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente.

C_e = concentración de soluto en el equilibrio.

K_{LF} = constante empírica.

a_{LF} = constante relacionada con el calor de adsorción,.

2.8 Proceso de biosorción

La biosorción es un proceso pasivo con un mecanismo netamente fisicoquímico, por medio de biomasa no viviente. Por ende la biosorción es un área de la investigación con muchos aportes a la comunidad industrial, por brindar una alternativa técnica y económicamente viable y por ser considerada una tecnología limpia (Cuizano y col., 2008).

2.8.1 Naturaleza del adsorbente

Los materiales sólidos que se pueden emplear como adsorbentes son productos naturales o sintéticos.

Se puede distinguir entre material poroso o material no poroso; en el primero la adsorción suele ser de tipo físico, según el tamaño de los poros se absorben unas partículas u otras, en el caso de que el poro sea suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa a una distancia determinada de la superficie (distancia de adsorción: la distancia para la cual la energía del sistema respecto a la molécula debe ser adsorbida es mínima). Posteriormente y a medida que aumenta la cantidad adsorbida el adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas). Sin embargo, en el segundo caso (material no poroso), la adsorción suele ser química o por cambio iónico, basándose siempre sobre la superficie externa del material y su composición química; como se puede observar en la Fig. 5:

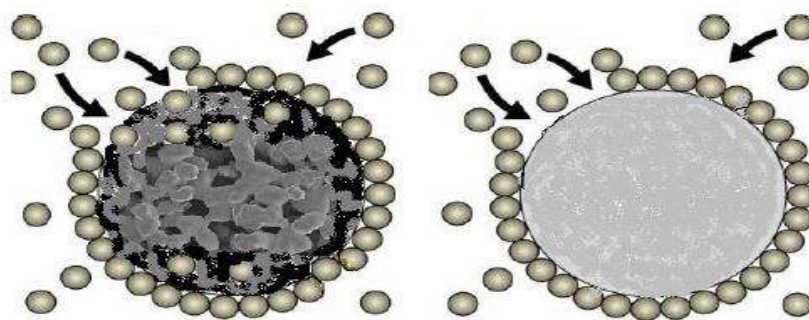


Fig.5. Estructura adsorbente porosa y no porosa y su influencia en el tipo de adsorción.

Debido al bajo costo y a la eficacia del empleo de materiales naturales, son muchas las investigaciones que han trabajado con biomásas naturales o residuales como bioadsorbentes de colorantes.

Las investigaciones sobre biosorción en estos últimos años han enfocado la atención sobre el aprovechamiento de materiales residuales y los subproductos que se generan a lo largo de las operaciones realizadas en una industria para usarlos como adsorbentes modificados o sin modificación, como los subproductos sólidos del olivo (Veglio, 2003).

Se han utilizado adsorbentes derivados de diferentes tipos de residuos agroalimentarios e industriales, como estiércol de vaca, bagazo, cáscaras de cacahuete y de guisantes, ceniza residual de hornos de ladrillos y de cemento para adsorber colorantes de carácter ácido usados en la industria textil, papel, plástico, con los cuales obtuvieron resultados positivos (Sumanjit, 2007).

Una amplia gama de materiales de bajo costo y con potencial de ser utilizados en la biosorción han sido estudiados; estos incluyen madera, arcilla, cenizas, lodos activados, cáscaras de naranja y de plátano, cáscaras de plátano y de naranja, residuos agrícolas como son: residuos de manzana, raíces de plantas de té, residuos del olivar, pulpa de azúcar de remolacha, fibra de enebro, residuos de los tallos de las uvas, hueso de mango, además de numerosas especies de bacterias y hongos. Estos biosorbentes generan un bajo costo y alta disponibilidad (Ofomoja y col., 2006).

En otros experimentos se ha logrado la eliminación de colorantes directos con carbón de cascara de avellana o bien la remoción del colorante Azul Directo 71 mediante cascara de trigo, (Bulut y col., 2006).

Se ha podido comprobar, que el uso de residuos orgánicos para la remoción de contaminantes ha tenido éxito en cuanto a sus resultados, por ello se piensa que la semilla de guayaba es un buen biosorbente para la remoción de colorantes.

2.8.2 Semillas de guayaba como biosorbente.

La guayaba (*Psidium guajava*) es una fruta que se encuentra ampliamente distribuida a través de toda América tropical (desde México hasta Brasil), así como en parte de Asia y África (Sudáfrica, India, Argelia, Túnez), (Nivia y col., 2007).

El consumo de la guayaba principalmente es en fresco, sin embargo en la época de mayor cosecha se industrializa una buena parte, sobre todo la guayaba de menor calidad para la elaboración de jugo, néctar, ate, mermelada, licor de guayaba y dulces diversos. Durante la elaboración de dichos productos se utiliza la pulpa quedando como desecho una gran cantidad de semillas. En el sector agrícola nacional los frutales de Michoacán ocupan un lugar muy importante puesto que actualmente tiene el primer lugar nacional en la producción de la guayaba la cual juega un papel fundamental, debido entre otros factores a la enorme fuente de recursos que representa puesto que la cadena productiva genera más de dos millones y medio de jornales y derrama económica anual (Zamora-Torres; 2012). Las semillas contienen cantidades variables de nutrientes que las plantas utilizan para su germinación y establecimiento en suelo. Estos nutrientes pueden ser utilizados por el hombre en lugar de ser desechados sin ninguna utilidad (Lawrence y col., 1990).

La guayaba en su interior tiene numerosas semillas las cuales representan entre el 6 y 12% del peso total del fruto. La composición química de la semilla de guayaba es aproximadamente 80% fibra, 11% aceite, 7.5% proteína y 1.5% cenizas. La fibra total está compuesta de lignina (25%) y hemicelulosa (65%), lo que la hace una fibra poco

digerible. El aceite se encuentra compuesto de los siguientes ácidos grasos: 79% linoleico, 8% palmítico, 7% oleico, 5% esteárico y el triglicérido más abundante es la trilinoleína (60%) (Vasco y col., 2005).

El extracto obtenido de las semillas contiene ácidos grasos (ácido palmítico, linoleico y esteárico). Las semillas de guayaba pueden ser consideradas como una fuente de ácidos grasos, principalmente ácido linoleico. Dicho ácido tiene aplicaciones en la industria de alimentos (en suplementos alimenticios) y en el tratamiento de enfermedades cardiovasculares y de diabetes; por otra parte, éste también se emplea en la industria de pinturas como agente secante (Nivia y col., 2007).

2.8.3 Acondicionamiento de biosorbente.

En esta etapa se establecen condiciones iniciales para las pruebas de biosorción; se requiere el conocimiento previo de: la química en solución de las especies, las características fisicoquímicas del adsorbente y el estudio del pH óptimo de la biosorción y la temperatura adecuada (Flores y col., 2001).

Para potencializar las áreas de adsorción de residuos o materiales orgánicos se ha recurrido al acondicionamiento de estos; un ejemplo de ello es el trabajo realizado por de Torres Pérez (2005), quien trabajó con una roca zeolítica modificada, en lo que constata que se obtiene un mejor resultado que con el material sin acondicionar. Tuesta y col (2005) muestra que la arcilla activada puede incrementar su capacidad de adsorción de colorantes textiles en 30 veces respecto a la arcilla natural. Cortés-Martínez, (2007) señala que se puede ampliar el campo de aplicación de adsorbentes para la remoción de contaminantes orgánicos de las aguas residuales, mediante la modificación de su superficie externa con surfactantes catiónicos, sin tener un efecto significativo en sus propiedades de intercambio iónico.

Los surfactantes se han utilizado para diversos acondicionamientos, en este caso se hace uso para el acondicionamiento de la semilla de guayaba, lo cual puede traer como resultado una mayor eficiencia en el biosorbente (Torres-Pérez, 2005).

2.8.4 Modificación con surfactantes

Los surfactantes son moléculas orgánicas que poseen propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas debido a que tienen una región polar (grupo funcional cargado) y otra no polar (cadena de hidrocarburo), respectivamente. Los surfactantes catiónicos tienen un grupo funcional cargado con una cadena de 16 carbonos con un grupo trimetil amonio, el cual está cargado positivamente unido a una molécula de un hidrocarburo; por ejemplo, el hexadeciltrimetil amonio (HDTMA) es un hidrocarburo positivamente cargado.

Las moléculas del surfactante se pueden adsorber en la interface sólido-líquido o líquido-líquido, modificando la carga y el carácter hidrofóbico / hidrofílico de la interfase.

Se prefiere clasificar los surfactantes de acuerdo a su tipo de molécula, más particularmente en base al tipo de disociación de su molécula en solución:

Surfactantes aniónicos

Son aquellos que en solución acuosa se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es generalmente un metal alcalino o un amonio cuaternario. A este tipo pertenecen los surfactantes de mayor producción: detergentes como alquilbenceno, sulfonato, jabones o sales de ácidos carboxílicos grasos, espumantes como el lauril, éster, sulfato, etc.

Surfactantes no iónicos

Por orden de importancia industrial vienen justo después de los aniónicos, y hoy en día su producción está aumentando. En solución acuosa no forman iones, ya que su parte hidrofílica está formado por grupos polares no ionizados como: alcohol, tiol, éter o éster. Una gran parte de estos surfactantes son alcoholes o fenoles etoxilados (lavaplatos, champús).

Surfactantes catiónicos.

Son aquellos que se disocian en un catión anfífilo y un anión generalmente de tipo halogenado. Estos surfactantes se usan solamente en aplicaciones especiales donde la carga positiva del anfífilo produce ventajas como en enjuagues o emulsiones asfálticas. En la mayoría de los casos corresponden a un grupo amonio cuaternario (Salager y col 2004).

Los surfactantes más usados son aminas cuaternarias, especialmente el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (Fig. 6) (Ramos-Leyva, 2006).

El hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) consiste en un ion amonio tetra sustituido con nitrógeno pentavalente y una larga cadena alquílica (C16) que le proporciona un alto grado de hidrofobicidad.

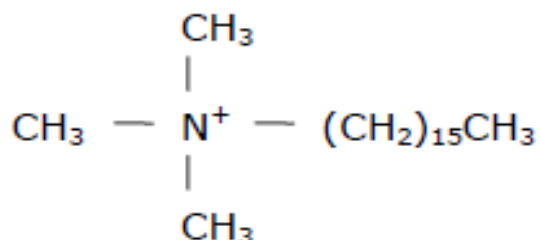


Fig.6. Estructura química del HDTMA (Cortés-Martínez, 2007).

Un modelo general de sorción de surfactantes catiónicos en una superficie sólida se explica mediante la formación de una monocapa o hemimicela en la interface sólido-líquido vía enlace iónico, en concentraciones de surfactante igual o por debajo de su concentración crítica de micela (CMC). A concentraciones más altas de la solución, las moléculas de surfactante se pueden sorber por interacciones con la cadena alquílica, formando una bicapa o admicela (Sullivan *y col.*, 1998; Haggerty *y col.*, 1995).

Capítulo III JUSTIFICACION E HIPOTESIS

3.1 Justificación

Unos de los contaminantes de aguas de mayor impacto en el medio ambiente son los colorantes que se utilizan en las industrias, principalmente textileras. Se estima que entre el 15 al 50% de éstos quedan remanentes y son vertidos al agua residual. Por ello, actualmente se requieren de nuevos métodos para la remoción de este tipo de compuestos que involucren un bajo costo en su operación, ya que las industrias textiles generan en sus procesos descargas de aguas coloridas, las cuales representan un problema importante al medio ambiente. La acumulación de estas aguas coloridas propicia un efecto nocivo para la vida de los animales marinos, lo que conlleva gran repercusión.

Dentro de los colorantes más utilizados se encuentran los colorantes azo, entre ellos los colorantes directos por su gran uso en las industrias, como lo es el colorante azul directo 71, el cual tiene gran afinidad por fibras lignocelulosicas y tiene gran uso en el teñido de los jeans.

Además, las industrias alimentarias generan grandes cantidades de materiales de desecho los cuales se pueden aprovechar dándoles un uso importante como biosorbente. En Michoacán se produce gran cantidad de guayaba, mucha de la cual se usa en la fabricación de dulces y otros productos, lo cual genera como desecho las semillas de la fruta, que a su vez se puede utilizar como biosorbente en la remoción de colorante. Es por esto, que se busca remover el colorante azul directo 71 mediante un residuo orgánico como las semillas de guayaba, que tienen la ventaja de ser un biosorbente que no generará un costo alto y que se puede acondicionar para aumentar dicha remoción.

3.2 Hipótesis

La semilla de guayaba tiene la capacidad de remover el colorante Azul Directo 71 y, una vez que la semilla se acondiciona con surfactante (HDTMA-Br), se obtienen mejores resultados en dicha remoción.

Capítulo IV OBJETIVOS

4.1 Objetivo general.

Evaluar la biosorción del colorante Azul Directo 71, utilizando como biosorbente la semilla de guayaba natural y la semilla acondicionada con surfactante.

4.2 Objetivo particular.

- Caracterizar la semilla de guayaba.
- Modificar la semilla de guayaba mediante un acondicionamiento con surfactante (HDTMA-Br)
- Investigar y determinar parámetros básicos de adsorción: la cinética de remoción, la influencia del pH y de la concentración de colorante.

Capítulo V MATERIALES Y METODOS

En la Fig. 7. Se presenta el plan experimental llevado a cabo en este trabajo, en un diagrama de bloques:

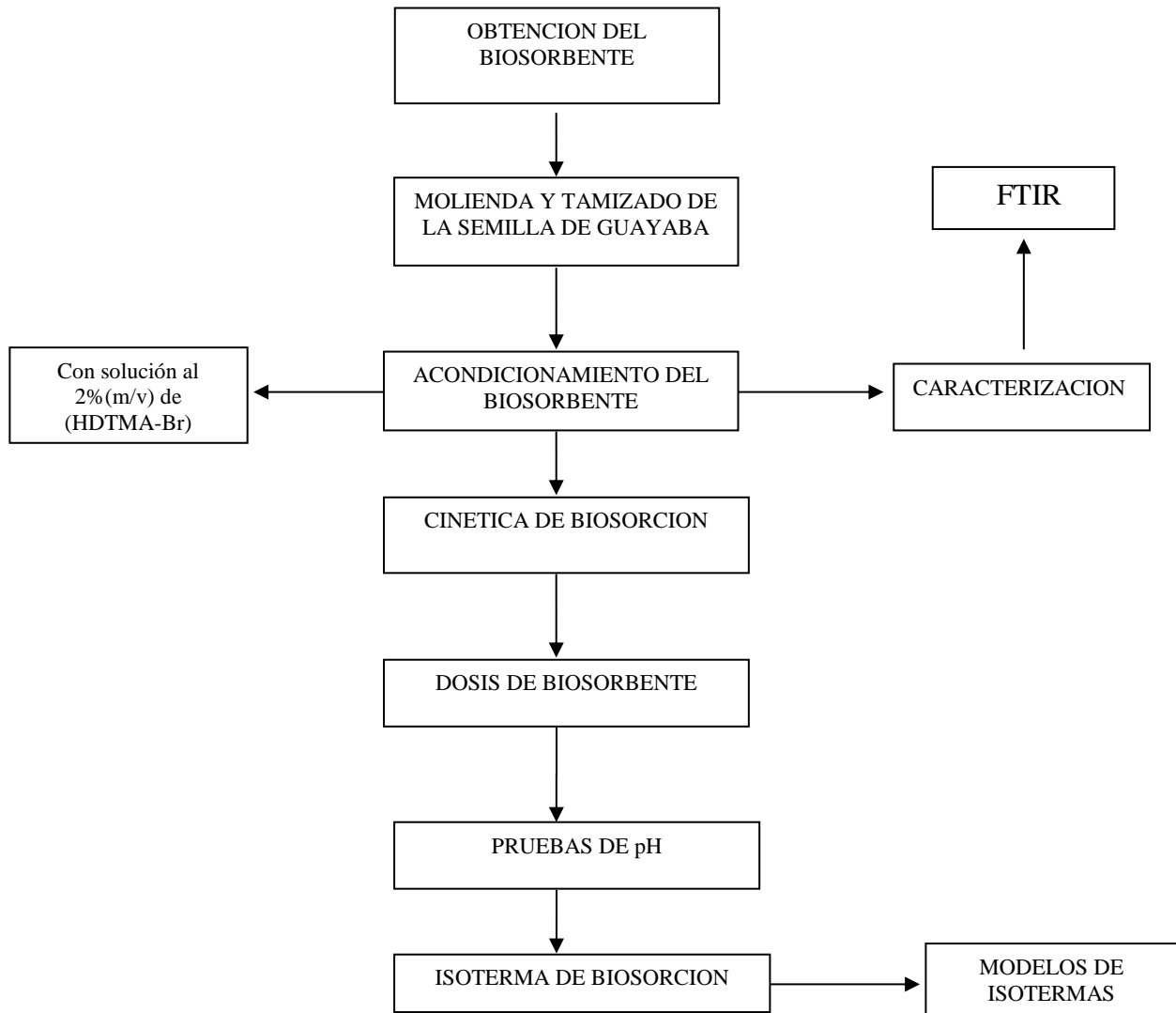


Fig.7. Diagrama de bloques de la fase experimental.

5.1 Preparación del biosorbente.

Se trabajó con semillas de guayaba (*Psidium guajava*). Las semillas de guayaba se recolectaron, se lavaron con agua destilada varias ocasiones. Enseguida se secaron en la estufa a 40°C. Por último se tamizaron para obtener un tamaño de semilla de 1mm, para la semilla natural. Y para la semilla acondicionada el tamaño es de 2mm.

Para el desarrollo de los experimentos se preparó una solución matriz utilizando el colorante azul directo 71 de la marca Sigma Aldrich. Se disolvieron 0.1 gramo de colorante en 100 mililitros de agua destilada como solución madre.

Azul Directo 71 (C₄₀H₂₈N₇NaO₁₃S₄). Presenta 4 grupos SO₃, 3 enlaces azo, 1 grupo hidroxilo y una amina primaria (Fig.8.). Es soluble en agua, ligeramente soluble en etanol e insoluble en otros solventes orgánicos. El colorante utilizado se emplea en la industria de teñido textil para productos de gran volumen de ventas como son los jeans.

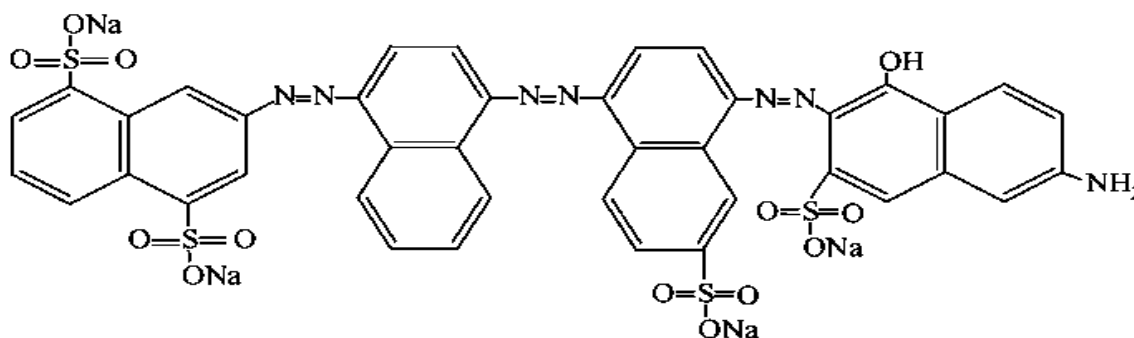


Fig.8. Estructura del colorante Azul Directo 71(Ahmad y col; 2006).

5.2 Acondicionamiento de las semillas de guayaba con bromuro de hexadeciltrimetilamonio.

Como primer paso se preparó una solución al 2%(m/v) de (HDTMA-Br) en agua destilada. De acuerdo a lo descrito en la literatura (Cortés-Martínez; 2007):

Se pesan 2 g de bromuro de hexadeciltrimetil amonio y se adiciona en 100 mL de agua destilada, se procede a agitar hasta disolver la solución. Se pesa 5 g de semilla de guayaba y se añade a la solución de (HDTMA-Br), se deja en agitación en el termo tipo Bach por 24 h a 100rpm a una temperatura de 30°C. Se elimina el exceso de surfactante: realizando lavados sucesivos con agua destilada, de lo que se obtiene el biosorbente el cual se seca en la estufa a 40°C.

5.3 Caracterización por Espectroscopia de infrarrojo.

Se realizó la caracterización por Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) de la semilla de guayaba natural y semilla de guayaba acondicionada con surfactante una vez que se someten en contacto con colorante Azul Directo 71, para conocer los grupos que en estas muestras se presentan.

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 FT-IR fue realizado en la semilla de guayaba natural y acondicionada, previa al contacto con el colorante y posterior a su contacto. El procedimiento a seguir fue el siguiente:

1. 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 170 rpm a 25°C. Se retiró y se filtró, llevando los residuos a secar a 30°C por 24h. Posteriormente, los residuos fueron molidos hasta polvo. EL análisis fue realizado para cada una de las muestras: semilla de guayaba natural (SGN), semilla de guayaba natural con colorante azul directo 71(SGN-AD71), semilla de guayaba acondicionada con HDTMA (SGA), semilla de guayaba acondicionada y con colorante azul directo 71(SGA-AD71).

1. 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 fue el comprendido entre 200 y 4000 cm^{-1} (Marín-Rangel, 2010).

5.4 Implementación del método analítico

5.4.1 Barrido del colorante Azul Directo 71

El barrido de colorantes, es el método mediante el cual el espectro Uv-Vis (Ultravioleta-Visible), determina la longitud de onda a la cual será determinado el colorante, este procedimiento se realizó de la siguiente manera:

Preparación de soluciones a una concentración de 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, y 30 mg/L a pH constante, se lee a 590 nm, posteriormente se realiza la curva comparativa. Este procedimiento se realizó en espectrofotómetro marca *Genesys 20*.

5.5. Pruebas de biosorción.

Se realizaron experimentos para determinar el efecto de la dosis de biosorbente, el tiempo de contacto, el pH y la variación de la concentración de adsorbente en la remoción del colorante.

Para determinar la cinética de adsorción del colorante azul directo 71 mediante semillas de guayaba acondicionadas; Se realizaron experimentos de contacto, con el biosorbente y el colorante. A diferentes tiempos y valores de pH, a una temperatura de 25°C y 170 rpm. Esto permite determinar el tiempo en el cual se alcanza el equilibrio, dicho procedimiento se realizó de la siguiente manera:

5.5.1 Cinética del biosorbente con el colorante Azul Directo 71.

Se pesó 0.1g de biosorbente en semilla de guayaba natural y 1g en la semilla acondicionada, y se adicionó 10 mL de la solución a 30mg/L a cada muestra. A continuación se agregan 10 mL de la solución del colorante (a 30mg/L) a cada uno de las muestras, se dejaron en contacto a diferentes tiempos de exposición que van desde 15, 30, 45 min hasta 1, 3, 5, 8, 10, 12, 24, 36 y 48h y se colocaron en el agitador termo Batch 25°C y 170 rpm, Al término de cada tiempo de contacto se filtra la solución y con el sobrenadante se evalúa la evolución de la remoción del colorante. Las lecturas de las concentraciones de colorante se hicieron con un espectrofotómetro marca *Genesys 20*, en el espectro visible a 590nm.

5.5.2 Influencia de dosis de biosorbente

Para cada muestra se agregó la cantidad de 0.01-1g de biosorbente, a continuación se agregan 10 mL de la solución del colorante (a 30 mg/L) a cada una de las muestras, se dejaron a un tiempo de contacto de cuatro horas para la semilla natural y tres horas con treinta minutos para la semilla acondicionada, y se colocaron en el agitador termo Batch 25°C y 170 rpm. Al término de cada tiempo de contacto se filtró la solución y con el sobrenadante se evaluó la evolución de la remoción del colorante. Las lecturas de las concentraciones de colorante se hicieron con un espectrofotómetro marca *Genesys 20*, en el espectro visible a 590nm.

5.5.3 Remoción a diferentes valores de pH

Se realizó un experimento de adsorción a diferente pH, con el propósito de saber a qué valor de pH se tiene mayor remoción de colorante.

Para evaluar el pH se llevaron muestras a pH de 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 estos valores fueron ajustados añadiendo 0.1M de HCL y NAOH según fuera el caso. Se realizó mediante el siguiente procedimiento:

A cada muestra se colocaron 10 mL de solución a 30mg/L con 1g del biosorbente para la semilla natural y para la semilla condicionada 0.1gr, se dejaron en contacto durante el tiempo de equilibrio ya obtenido. Las soluciones se sometieron a agitación utilizando el agitador termo tipo Batch a 25°C y 170 rpm, al término de cada tiempo de contacto se filtró la solución y con el sobrenadante se evaluó la evolución de la remoción del colorante. Las lecturas de las concentraciones de colorante se hicieron con un espectrofotómetro marca *Genesys 020* en el espectro visible a 590nm.

5.5.4 Isotermas de adsorción

Para obtener las isotermas de adsorción del biosorbente con el colorante, se preparó las concentraciones: 10mg/L hasta 100 mg/L, al tiempo de contacto (tiempo de equilibrio). Esto se realizó a pH adecuado respectivamente.

Se colocó 1g de semilla de guayaba natural y 0.1g de semilla de guayaba acondicionada con surfactante y se agregó 10 mL de solución del colorante. Esto se realizó a pH de 4 y pH de 8 en semilla de guayaba natural; y a pH de 4 y pH de 6 en semilla de guayaba acondicionada. Se colocaron las muestras en el agitador termo Batch 25°C y 170 rpm, cada muestra al tiempo equilibrio ya obtenido, al término del tiempo de

contacto se filtró la solución y con el sobrenadante se evaluó la evolución de la remoción del colorante. Las lecturas de las concentraciones de colorante se hicieron con un espectrofotómetro marca *Genesys 20* en el espectro visible a 590nm.

Los datos de equilibrio que se obtuvieron en las isothermas fueron ajustados mediante regresiones de modelos de Langmuir y Freundlich para obtener los parámetros de equilibrio básicos.

Capítulo VI RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

6.1 Curva de calibración

Se preparó una curva de calibración para tener las medidas espectrofotométricas del colorante a diferentes concentraciones. La curva se preparó con una concentración entre 1 y 30mg/L. Los datos se presentan en la gráfica (Fig. 9.) con los cuales se obtiene la ecuación de la recta patrón, que permite determinar la concentración del colorante azul directo 71.

La determinación de la longitud de onda con la que se trabajó para el colorante AD71 es de 590nm en el espectro UV-Vis.

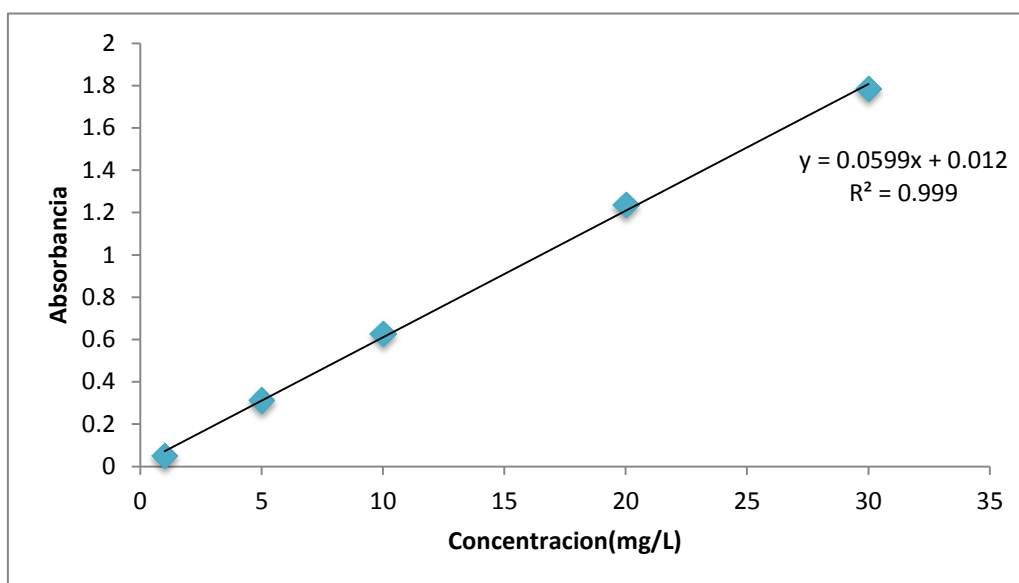


Fig. 9. Curva de calibración del Azul Directo 71.

Para efectos comparativos se realizaron las pruebas de adsorción para semilla de guayaba natural en contacto con AD71 y semilla de guayaba modificada en contacto con AD71.

6.2 Caracterización

6.2.1 Espectroscopia de infrarrojo

La espectrofotometría de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR), nos permite conocer la estructura química de la semilla de guayaba natural (SGN) y semilla de guayaba acondicionada (SGA), ayudando a identificar cualitativamente de una forma general los grupos funcionales que la componen, en estado natural con y sin colorante; y con la semilla acondicionada antes y después del contacto con el colorante azul directo 71.

Espectros FTIR de SGN y SGN-AD71

En el espectro del FTIR de la semilla de guayaba natural (SGN), muestra la presencia de los grupos funcionales: (-CH), (-C=O), (-C=C), (-CO) y (-NH), mientras que para la SGN-AD71 se presentan los grupos: (-CH), (-C=O), (-C=C), (-CO) Fig.8; los grupos funcionales de la SGN-AD71 a diferencia de los de la SGN. Una vez que la SGN es puesta en contacto con el colorante se puede pensar que se da la interacción con el grupo N-H de la SGN con el colorante, este grupo se ve modificado por dicha unión. A su vez hay una disminución de transmitancia en la SGN-AD71 a 1384.07nm (C-H) y los demás grupos permanecen con una transmitancia superior a la de la SGN. Los grupos funcionales y las longitudes de onda correspondientes se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Longitudes de onda en FTIR y grupos funcionales para SGN y SGN-AD71

Longitudes de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
2855.39, 2926.92,	C-H
1745.24	C=O
1655.97	C=C
1384.07, 1462.14, 1516.02,	C-H
1100.87, 1163.90, 1240.64	C-O
723.84	N-H(solo en SGN)

Una de las diferencias que se pueden observar entre la SGN y la SGN-AD71 (Fig.10.) es el grupo -NH (723.84), ya que hay un cambio en la longitud de onda por lo que no es perceptible dicho grupo amino en el espectro SGN-AD71, lo que nos indica una interacción con el biosorbente. Franciscon y col., (2008), encontraron en el FTIR que el Azul Directo 71 muestra picos en la región donde N-H, lo que también se muestra en este trabajo.

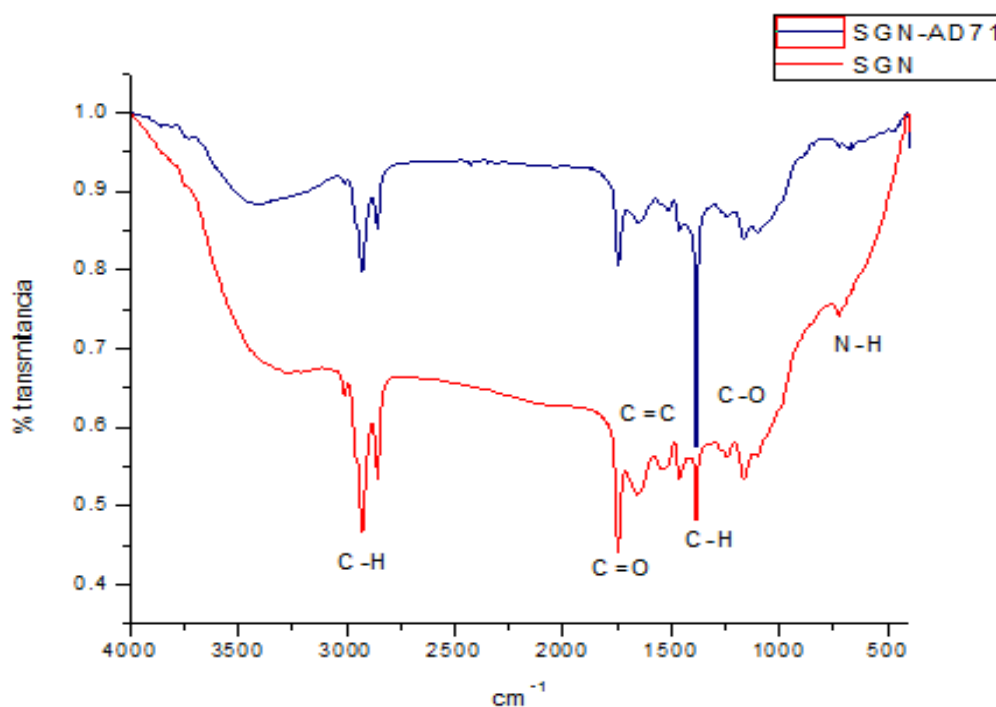


Fig.10. Espectro de semilla de guayaba natural (SGN) y semilla de guayaba natural con colorante (SGN-AD71).

Espectros de FTIR de SGA y SGA-AD71

El FTIR en la semilla de guayaba acondicionada y la semilla de guayaba acondicionada con HDTMA-Br en contacto con el colorante, muestran grupos hidrocarburos (-CH), cetona (-C=O), compuestos aromáticos (-C=C), alcoholes primarios y secundarios (-CO) y grupo amino (-NH) Fig.9., lo anterior nos permite saber los compuestos presentes en el biosorbente, como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Longitudes de onda en FTIR y grupos funcionales para SGA y SGA-AD71.

Longitudes de onda cm-1	Grupo funcional
2855.39,2926.92,	C-H
1745.24	C=O
1655.97	C=C
1384.07, 1462.14,1516.02,	C-H
1100.87,1163.90, 1240.64	C-O
698.93	N-H

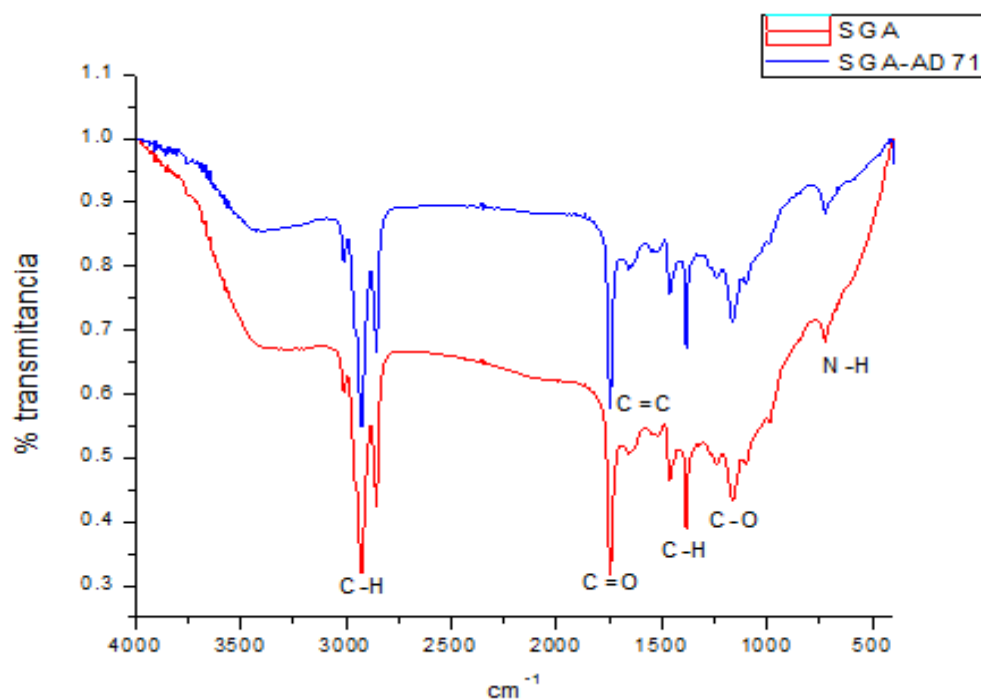


Fig.11. Espectro de SGA y SGA-AD71.

En las bandas de los espectros FTIR de la semilla de guayaba acondicionada antes y después del contacto con el colorante azul directo 71 se pueden observar los principales grupos funcionales (-CH), (-C=O), (-C=C), (-CO) y (-NH) Fig.11, mismos que presentan ambas muestras, la diferencia radica en la transmitancia, ya que en la SGA los grupos funcionales se presentan por abajo del 70% de transmitancia, lo que indica la interacción entre los grupos funcionales del biosorbente con el colorante, lo cual puede deberse a que el surfactante en su estructura cuenta con grupos amino. Al acondicionar biosorbente con HDTMA-Br se ha comprobado que la remoción de colorante es mayor que en el biosorbente sin modificar, debido a la interacción que se presenta entre el biosorbente y el surfactante; (Ramos- Leyva, 2010).

Comparando los grupos funcionales encontrados en la SGA y SGA-AD71, se puede ver un incremento en el porcentaje de transmitancia de la SGA-AD71, también se observan mayores señales de onda en el grupo -NH en la SGA-AD71 (Fig.11).

Espectros de FTIR de SGN-AD71 y SGA-AD71

En el espectro del FTIR de la semilla de guayaba natural con colorante (SGN-AD71), muestra la presencia de los grupos funcionales: (-CH), (-C=O), (-C=C), y (-CO), mientras que para la SGA-AD71 se presentan los grupos: (-CH), (-C=O), (-C=C), (-CO), Y (-N-H) Fig.9. Los grupos funcionales de la SGN-AD71a diferencia de los de la SGA-AD71, no presentan el grupo -N-H. Los grupos funcionales y las longitudes de onda correspondientes se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Longitudes de onda en FTIR y grupos funcionales para SGN-AD71 y SGA-AD71.

Longitudes de onda cm-1	Grupo funcional
2855.39,2926.92,	C-H
1745.24	C=O
1655.97	C=C
1384.07, 1462.14,1516.02,	C-H
1100.87,1163.90, 1240.64	C-O
723.84	N-H (solo en la SGA-AD71)

Las SGN-AD71 presentan una mayor transmitancia que la SGA-AD71. A su vez hay una disminución de transmitancia en la SGN-AD71 a 1384.07 (C-H) y los demás grupos permanecen con una transmitancia superior a la de la de la SGA-AD71.

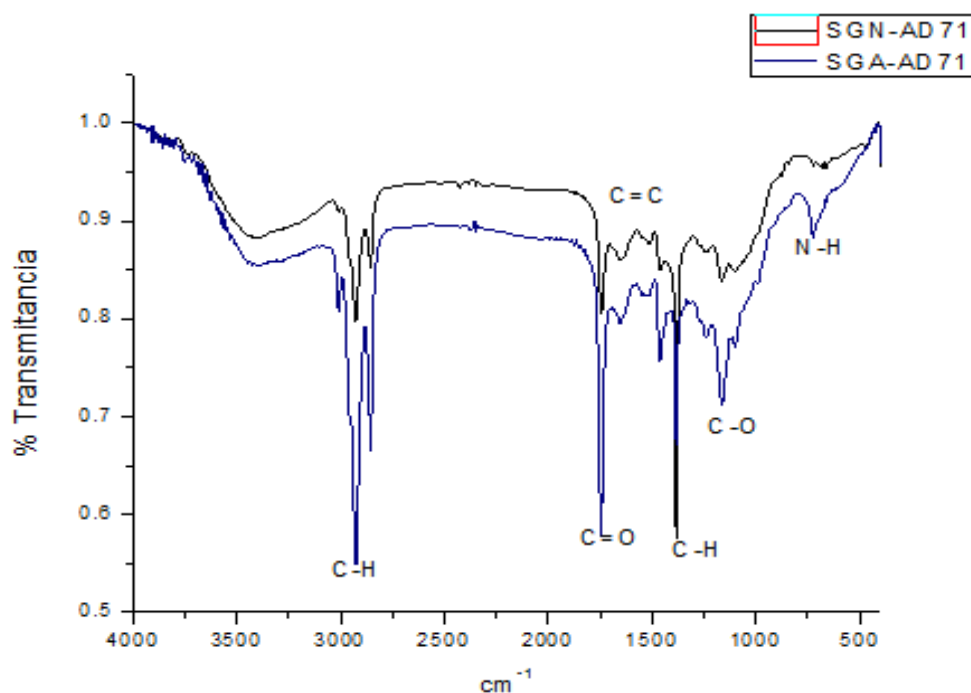


Fig.12. Espectro de SGN-AD71 y SGA-AD71.

6.3 Cinética de adsorción.

Se presentó el comportamiento del perfil de remoción del colorante con la semilla; donde la cinética nos ayudó a conocer la evolución de la remoción del colorante en base al tiempo. Es de suma importancia el encontrar la velocidad a la cual se retira la sustancia contaminante de la solución acuosa, para el posterior análisis del mecanismo de adsorción; en este caso para saber cuál es el tiempo de equilibrio del biosorbente (SGN y SGA).

6.3.1 Cinética de biosorción con la SGN-AD71

La relación de la concentración del colorante con el tiempo de adsorción permitió determinar el tiempo de equilibrio, es decir el tiempo a partir del cual la semilla alcanza la mayor remoción del colorante, Fig. 13. Se muestra el tiempo de equilibrio que fue de 240 minutos. Presentando un porcentaje de remoción de (62%) trabajando con una concentración

inicial de 30mg/g de colorante, pH constante (5.8), tamaño de partícula 1mm y cantidad de biosorbente de 1g.

La adsorción de la semilla de guayaba aumenta con el paso del tiempo, y partir de los primeros 5min se comienza a observar el 30% de la remoción de colorante que se mantiene en aumento hasta alcanzar el equilibrio. La adsorción del colorante se da en esos tiempos por los sitios que ofrece la semilla. La agitación genera que el colorante se fije a los puntos de adsorción de la semilla más fácilmente; el tiempo de equilibrio o saturación del biosorbente muestra ser más eficiente que la cascara de trigo, la cual requiere treinta y seis horas para alcanzar el equilibrio removiendo colorante azul directo 71(Bulut y col., 2007); lo cual hace a la semilla de guayaba natural un biosorbente más eficiente. Así como también, hacia otros materiales que han sido sometidos a otros colorantes; como lo es el polvo de cáscara de avellana, el cual remueve colorante (AD71), pero requiere un tiempo de contacto de 24 horas para alcanzar el equilibrio (Mehmet Dogan y col., 2008).

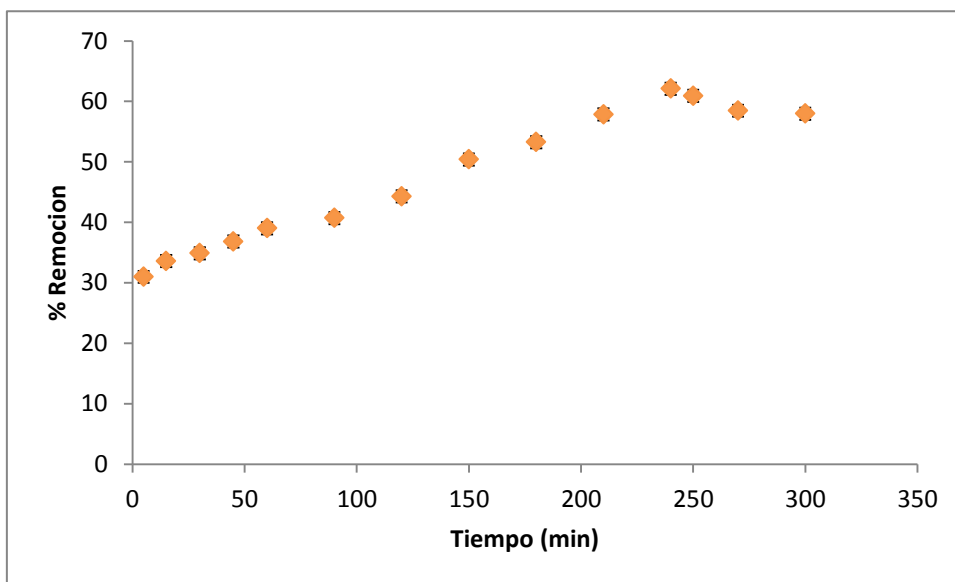


Fig. 13. Cinética de adsorción de la SGN-AD71.

6.3.2 Cinética de adsorción con la SGA-AD71

Se presentó el comportamiento del perfil de remoción del colorante con la semilla acondicionada (Fig.14.). Se muestra que en los primeros 5 min se presenta una remoción del 20%, la cual permanece lenta hasta que se alcanzan los 50 min a partir de los cuales se ve aumentado; hasta que alcanza el 99% de remoción, esto es en un tiempo de equilibrio de tres horas treinta, resultado que se obtiene por la modificación de la semilla con el HDTMA-Br, (con la semilla de 2mm), utilizando 0.1g de biosorbente se alcanza la mayor remoción del colorante. Se observó un porcentaje de remoción eficiente; esto también se ha comprobado en otros materiales (Cortés-Martínez; 2007), donde se señala que la modificación disminuye el tiempo de equilibrio del sistema.

Estos resultados sugieren que el acondicionamiento con surfactante incrementa la retención de colorante y disminuye ligeramente el tiempo de equilibrio del sistema. Por consiguiente, la semilla acondicionada puede usarse para la remoción de colorante azul directo 71 con efectos significativos en su eficiencia en procesos tipo lote. Además, se considera de manera general que si el equilibrio se alcanza dentro de las primeras horas, el proceso es controlado por un mecanismo de reacción, y si el equilibrio llega a tiempos mayores a 24 h, el proceso es controlado por la difusión (Ho y col., 2000; Cortés-Martínez, 2007).

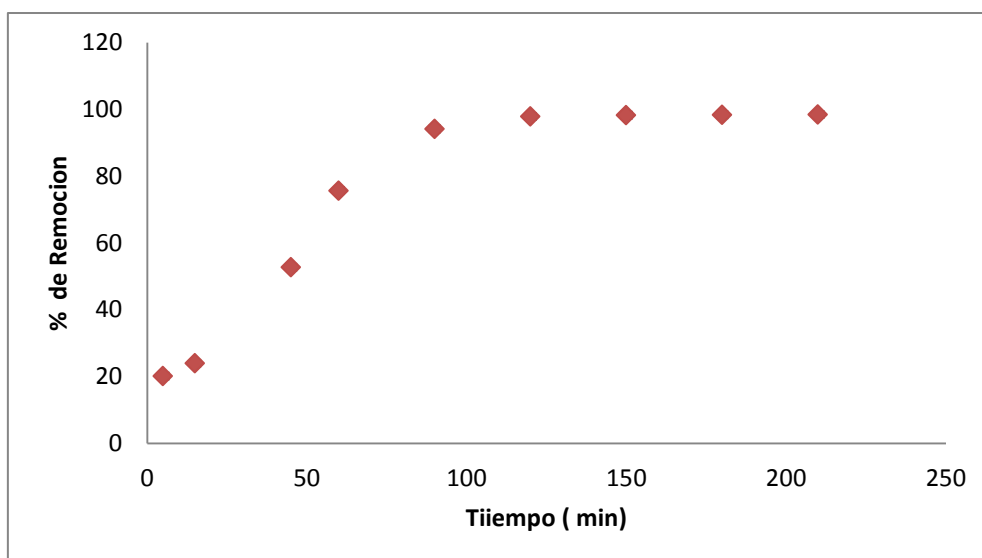


Fig.14. Cinética de sorción de la SGA-AD71

En la Fig.13 y 14. Se muestra los resultados obtenidos de los experimentos de cinética de la SGN-AD71 y SGA-AD71, respectivamente. De acuerdo a estas figuras, en la semilla natural se presenta una remoción mayor en los primeros 5min de contacto y en adelante continua removiendo en intervalos cortos hasta el equilibrio; a diferencia de la semilla acondicionada la cual comienza con su remoción en intervalos más amplios de tiempo pero alcanzando un tiempo de equilibrio más corto respecto de la SGN-AD71,

El colorante Azul Directo 71 es removido en un tiempo de 4h en la semilla natural y de 3h con treinta minutos en la semilla de guayaba acondicionada con un porcentaje de remoción en la SGN del 62% y en la SGA un 99% para estas condiciones del experimento. Las tasas de adsorción de los colorantes directos son mucho mayores en los residuos modificados que en los no modificados (Weixing y col. (1999). Esto es evidente y se comprueba nuevamente con este experimento. Los materiales acondicionados favorecen la adsorción de los colorantes azo ello ha sido citado por Olgún-Gutiérrez (2010) en su trabajo acondicionando material zeolítico con surfactante, y por Sánchez y col. (2010) modificando aserrín; ambos materiales usados en la remoción de

colorantes. Se puede decir entonces que el experimento alcanzó la concentración de equilibrio en ambos sistemas.

6.3.3 Modelos empíricos de cinética.

El equilibrio de la isoterma de adsorción es de importancia en el diseño de sistemas de proceso. En general, la isoterma de adsorción describe cómo los adsorbatos interactúan con los adsorbentes y por lo tanto es crítico en la optimización del uso de adsorbentes.

Los datos de equilibrio que se obtuvieron en las cinéticas fueron ajustados mediante regresiones de modelos de Langmuir y Freundlich para obtener los parámetros de equilibrio básicos en la semilla de guayaba natural y en la semilla de guayaba acondicionada.

Los ajustes a modelos cinéticos del Azul Directo 71 con la semilla de guayaba natural se muestran en la Fig. 14. En esta gráfica se puede observar que se adecua más el modelo de Elovich con un coeficiente de relación de $R=, 9730$, este modelo se ha utilizado para describir la adsorción de contaminantes en soluciones acuosas y se basa en mecanismos de quimisorción, donde se prevé la formación de monocapas. El experimento se ajusta más a este modelo a diferencia del trabajo de Raffiea y col;(2009) en el cual trabajando con el mismo colorante encuentra que sus datos se ajustan al modelo de pseudo segundo orden usando carbón activado.

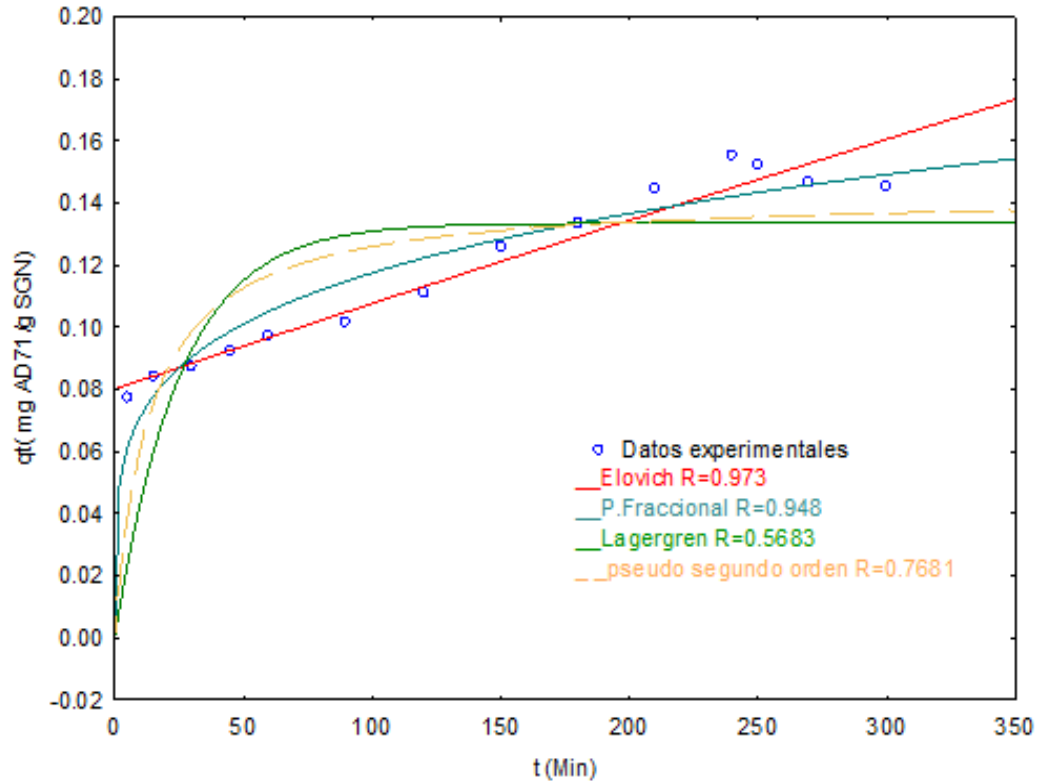


Fig.15. Modelos cinéticos del azul directo 71 con SGN.

Los ajustes a modelos cinéticos del Azul Directo 71 con la semilla de guayaba acondicionada se muestran en la Fig.15. En esta gráfica se puede observar que se adecua más el modelo de Lagergren con una $R = 0.9830$. Lo anterior estima una adsorción fuerte entre el adsorbente y el adsorbato en la superficie externa del material, en dicho modelo se prevé la formación de multicapas.

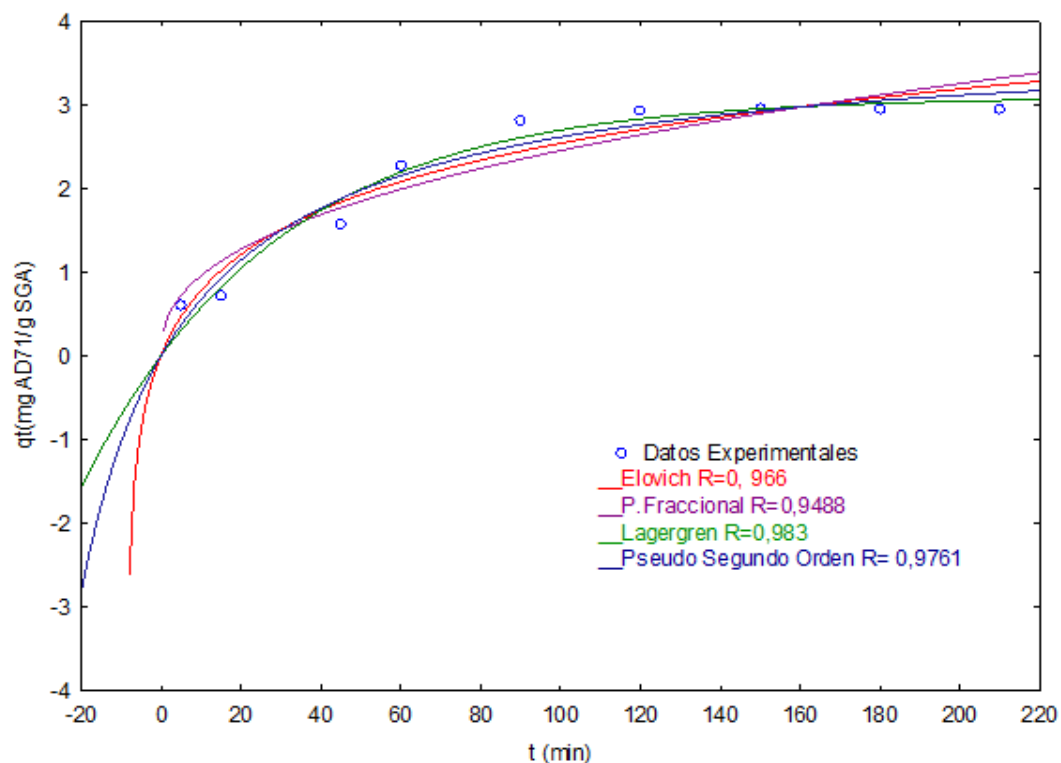


Fig.16. Modelos cinéticos del azul directo 71 con SGA.

Se establecieron los modelos cinéticos del azul directo 71 con la semilla de guayaba acondicionada con HDTMA en la siguiente concentración 2% m/v, así como semilla en forma natural. Se muestran las figuras de los modelos cinéticos del AD71 en contacto con semilla modificada, en este último muestra una mayor concentración de colorante removido por la cantidad del biosorbente (q_t), respecto del otro biosorbente y su respectivo. La semilla natural se ajusta a todos los modelos en especial al de Elovich en tanto que la semilla modificada se ajustó al de Lagergren, La tabla 6. Se presenta para mostrar un estudio comparativo del ajuste a los modelos para ambos biosorbentes.

Tabla 5. Valores de las constantes de modelos cinéticos obtenidos para el colorante azul directo 71 con la SGN y la SGA.

Modelos de parámetros cinéticos		Colorante azul directo 71	Colorante azul directo 71
		SGN	SGA
<i>Elovich</i>	a	0,0003	0,1174
	β	1,0425	1,0043
	R	0,9730	0,9669
<i>Lagergren</i>	k_L	0,0395	0,0206
	q_e	0,1334	3,0910
	R	0,5683	0,9830
<i>P. Fraccional</i>	a	0,0431	1,0043
	b	0,2174	0,4082
	R	0,9480	0,9488
<i>Pseudo segundo Orden</i>	K_2	0,5225	0,0054
	q_e	0,1427	3,8489
	R	0,7681	0,9761

6.4 Efecto de la dosis de adsorbente

La dosificación de adsorbentes determina un parámetro importante ya que este determina la capacidad de un adsorbente para una concentración inicial (Bulut y col., 2006), lo que nos permite conocer la dosis de biosorbente que es necesario utilizar para alcanzar una mayor remoción del colorante antes de alcanzar una saturación (Abdullah, 2005).

Se obtuvo el efecto de la dosis de adsorbente para la semilla de guayaba natural como para la semilla de guayaba acondicionada.

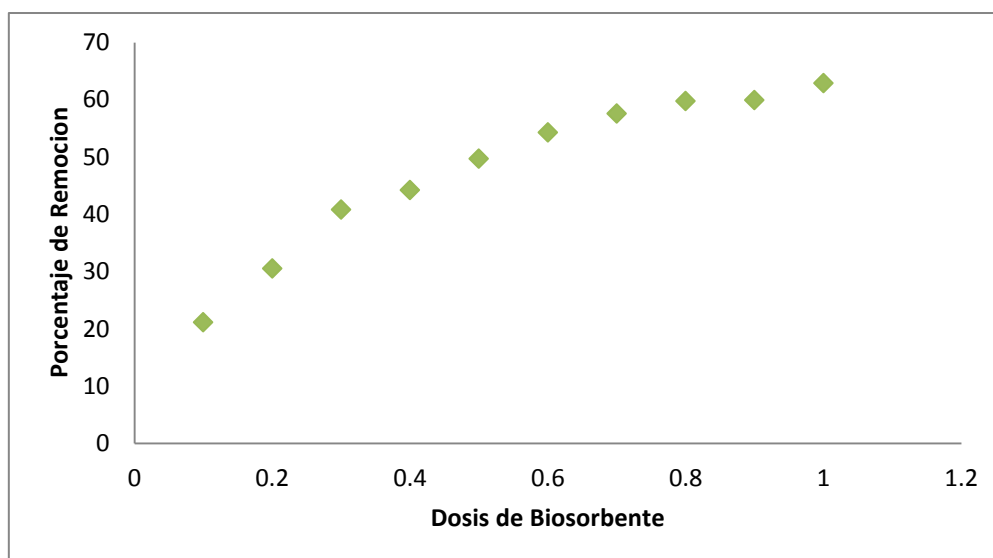


Fig.17. Dosis de biosorbente de la SGN.

En la Fig.17. Se observa el porcentaje de colorante absorbido por la semilla de guayaba natural, para diferentes cantidades de biosorbente (de 0.1g hasta 1g); con lo cual se muestra que la mayor remoción alcanzada fue a 1g esto a un valor de pH constante (5.8) y un tamaño de 1mm de partícula. A su vez se muestra que el aumento en la cantidad del adsorbente provoca un aumento en la eficiencia de la remoción, como se puede esperar, ya que al aumentar la cantidad de semilla hay más superficie específica para que entre en contacto el colorante con el adsorbato. Dato que concuerda con lo citado para otros colorantes directos, como es el caso del colorante rojo directo 80 y rojo directo 81, en los que se obtuvieron resultados favorables al aumentar la dosis (Arami y col;2006). El porcentaje de remoción que se obtiene con una dosis de biosorbente de menor cantidad (0.1g) es triplicado si se utiliza una dosis de 1g con un 61% remoción de colorante. A su vez no se optó por utilizar más biosorbente ya que a mayor cantidad se genera turbidez y viscosidad en la solución por los componentes del biosorbente como la celulosa y la pectina que impide la lectura de la muestra tal como mencionan Abdullah y col. (2005) y Osorio y col. (2011) en biosorbentes con componentes similares. Utilizando 1g de biosorbente se obtienen mejores resultados de remoción, dosis que

concuenda con la utilizada por Khorsand y col. (2010) en la remoción del Azul Directo 71.

Los resultados obtenidos a la dosis de 1g muestran ser más eficientes comparados con los reportados con la cascara de trigo por Bulut y col;(2006) en la remoción del colorante Azul Directo 71.

Se trabajó la semilla acondicionada a pH constante (5.8) y con un tamaño de biosorbente de 2mm. La adsorción aumenta inicialmente con el aumento de concentración de biosorbente iniciando con una cantidad de 0.01g hasta llegar a un valor óptimo de 0.1g como se muestra en la Fig.18. Al seguir aumentando la dosis por encima de esta cantidad es cuando descende la remoción. Ya que a partir de este punto la capacidad del biosorbente ya no se ve favorecida, los sitios de adsorción se saturan. Esta deducción se ha planteado a su vez en trabajos de Selatnia y col. (2004) y Alami y col. (2010), por estas razones se trabajó con la cantidad de .1g para la semilla acondicionada. Además de que ha dicha dosis se observa una remoción de colorante eficiente de un 99%. Este resultado se obtiene por la modificación de la semilla de guayaba con HDTMA la cual genera área superficial para la adsorción del colorante; como también lo cita Peng y col. (2012).

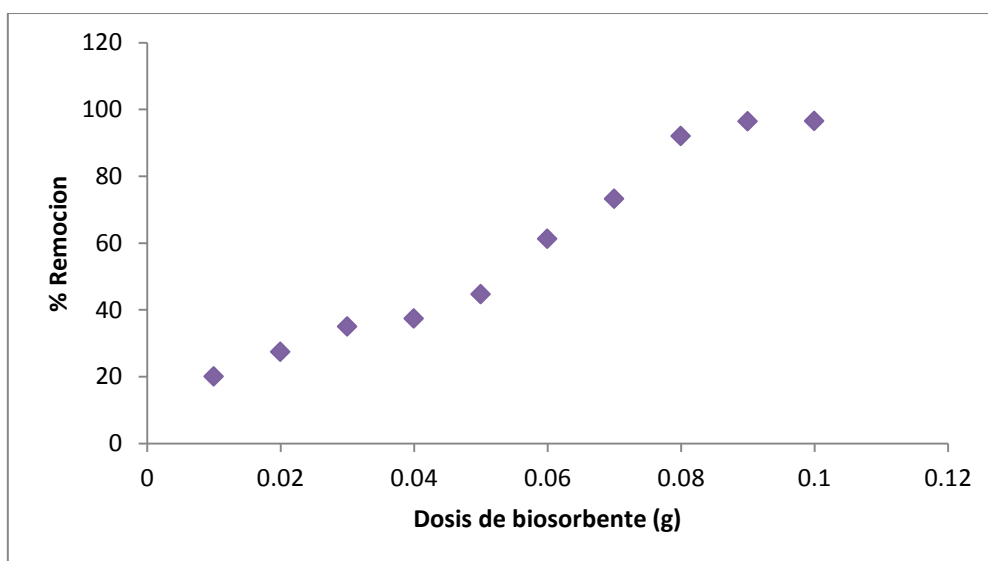


Fig.18. Dosis de biosorbente de la SGA.

En base a los resultados mostrados en la Fig.17. Y Fig.18. Se obtiene una mejor remoción del colorante usando dosis de .1g de semilla acondicionada, La cantidad de adsorción de AD71 por la semilla de guayaba natural es menor que la de la semilla modificada. Esto puede ser debido a la heterogeneidad obtenida por la modificación en la superficie. Los poros en la superficie de la semilla modificada están totalmente ocupados por las moléculas de colorante. Además de que los materiales modificados generan mejor efectividad tal como se plantea en la modificación de la cáscara del plátano y naranja en donde se mejora significativamente la capacidad de adsorción de colorante en comparación con los materiales sin modificar (Mane y col., 2012). Y por ello en los materiales modificados se requieren dosis de biosorbente menores comparados con la dosis de biosorbentes sin modificación.

6.5 Efecto del pH en la biosorción

Un factor muy importante es el pH ya que influye en el proceso de biosorción debido a su influencia en los sitios superficiales y a la naturaleza del colorante.

La eliminación de los colorantes de la solución acuosa por adsorción es dependiente del pH de la solución, que afecta al de carga superficial del adsorbente, y el grado de ionización y la especiación de adsorbato, tal como lo señala Yavuz y col. (2006) en la utilización de carbón activado comercial. Tal es el caso de la semilla de guayaba la cual en base a los resultados también se ve afectada por el pH. Enseguida se presenta la evaluación del estudio en SGN-AD71 y SGA-AD71.

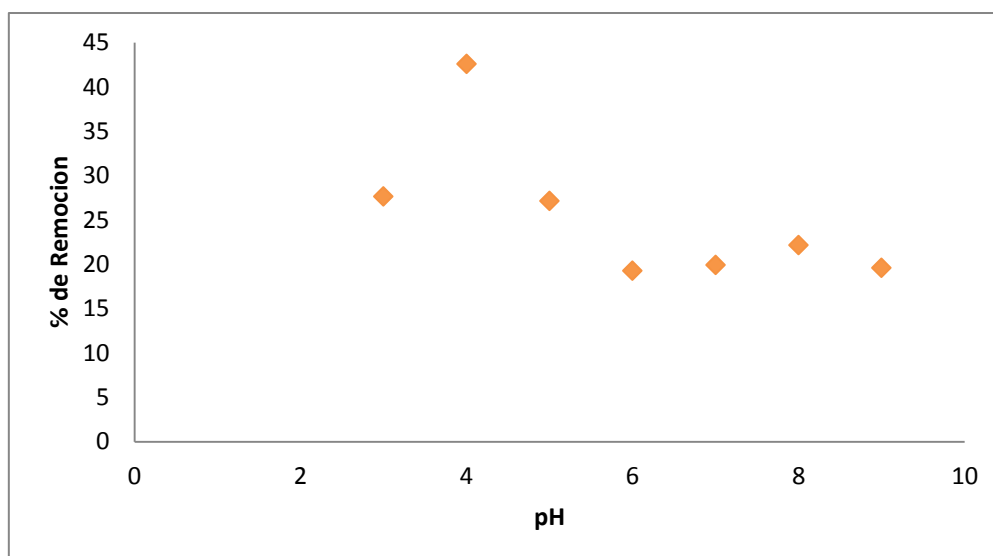


Fig.19. Remoción de AD71 a diferentes valores de pH con SGN

En la Fig.19 Se encuentran los datos obtenidos para la remoción del colorante azul directo 71 con la semilla de guayaba natural, tanto para pH ácidos como básicos. Se muestra que el biosorbente al tiempo de equilibrio presenta una mayor remoción del colorante a pH de 4 se obtiene un porcentaje del 36.31% ya pH de 8 se obtiene un 23.86%, lo cual nos permite conocer a cual pH de acuerdo a las condiciones es más favorable llevar a cabo la remoción.

El colorante azul directo 71 con las semillas de guayaba acondicionadas presenta la remoción de pH como se ilustra en la Fig.20. Se observan los porcentajes de adsorción del colorante obtenidos de acuerdo al pH donde se generó mayoritariamente dicha adsorción; el pH adecuado de remoción fue de 4 y 6, respectivamente. Donde se ve que la eficiencia de biosorción aumenta en pH de 4 a 97.98% y pH 6 a 95.87%. 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 (Mittal y col; 2006).

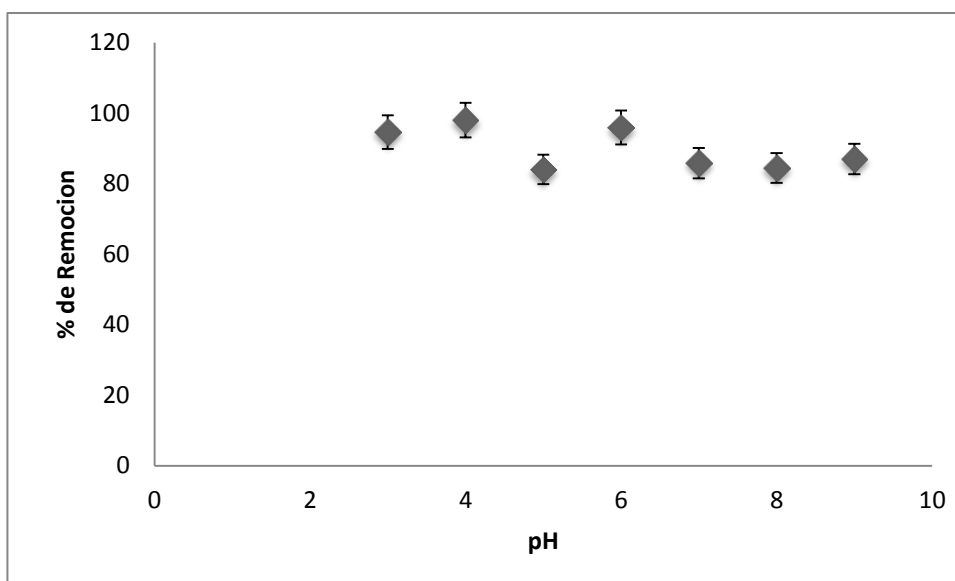


Fig.20. Remoción de AD71 a diferentes valores de pH con SGA.

6.6 Isotermas de biosorción del colorante Azul Directo 71

Para pH de 4 se utilizaron diversas concentraciones como se muestra en la Fig.21. La cantidad de colorante adsorbido aumentó con el incremento de concentraciones iniciales de las cuales se obtuvo una qt de 0,61mg/g biosorbente, ya que por arriba de este punto ya no se da la acumulación de adsorbato, esto puede deberse a que en este punto los sitios se encuentran saturados de colorante, por lo cual ya no se puede alcanzar mayor capacidad de remoción. El proceso de adsorción se ve favorecido a concentraciones altas.

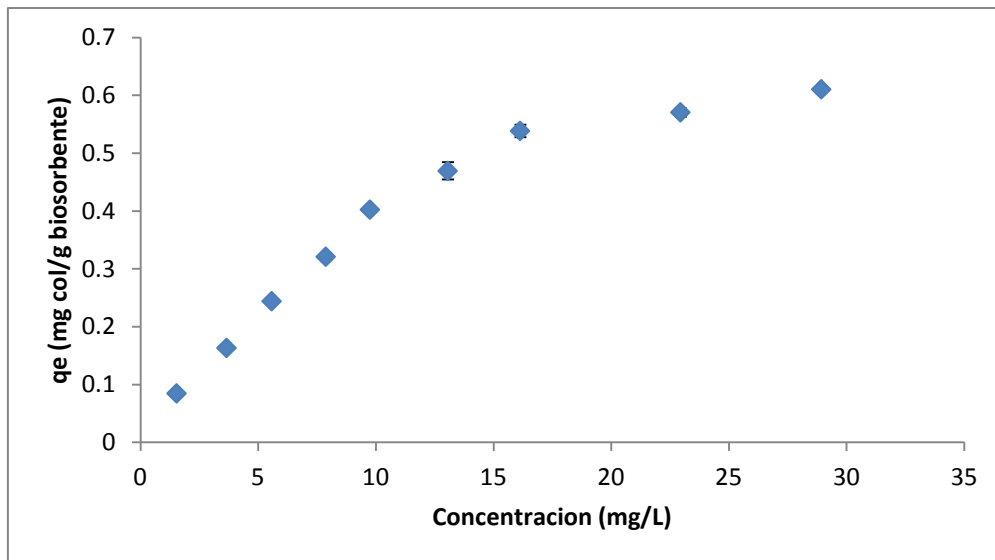


Fig.21. Efecto de la concentración con la semilla natural (pH 4).

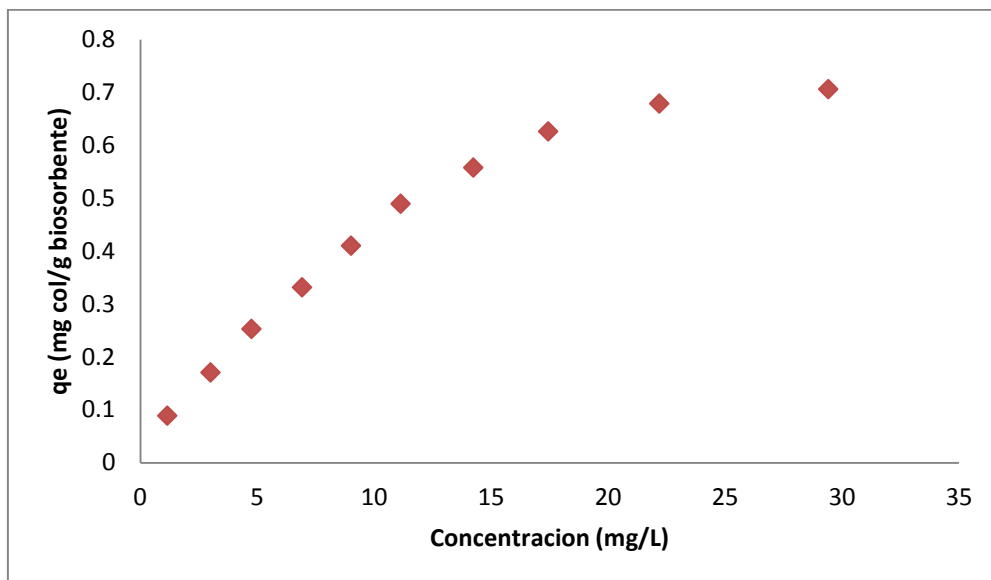


Fig.22. Efecto de la concentración de la semilla natural (pH 8).

En la Fig.22, para pH de 8 se obtuvo una qt de 0,70mg/L, lo que muestra que es más factible manejar la semilla natural a pH de 8 ya que es el óptimo en cuanto a que se alcanza una mayor concentración de colorante. El pH coincide con lo citado por Ávila-Romina (2011) que utilizó el bagazo de agave obteniendo resultados eficientes. Bulut y col. (2006), en su trabajo con cascara de trigo, coinciden en que el pH de 8 es un valor óptimo para la adsorción del colorante azul directo 71,

además usando la semilla de guayaba se obtiene el triple de remoción del colorante a diferencia de usar cáscara de trigo.

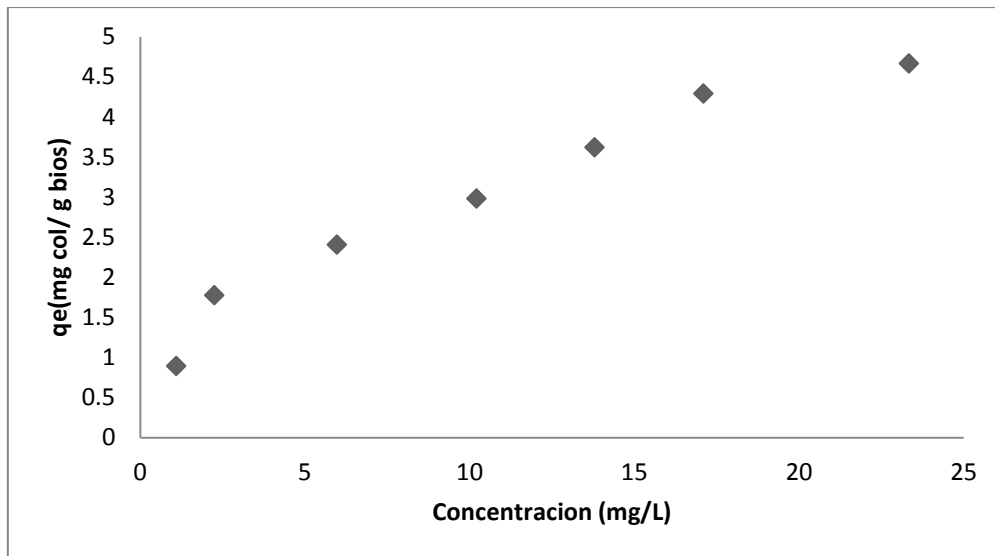


Fig.23. Efecto de la concentración con la semilla acondicionada (pH 4).

En la Fig.23, se muestra que para pH de 4 se utilizaron diversas concentraciones de las cuales se obtuvo como resultado la mayor cantidad de remoción de colorante, con una qt 4,66 mg colorante/g biosorbente. Después de este valor el biosorbente acondicionado se satura.

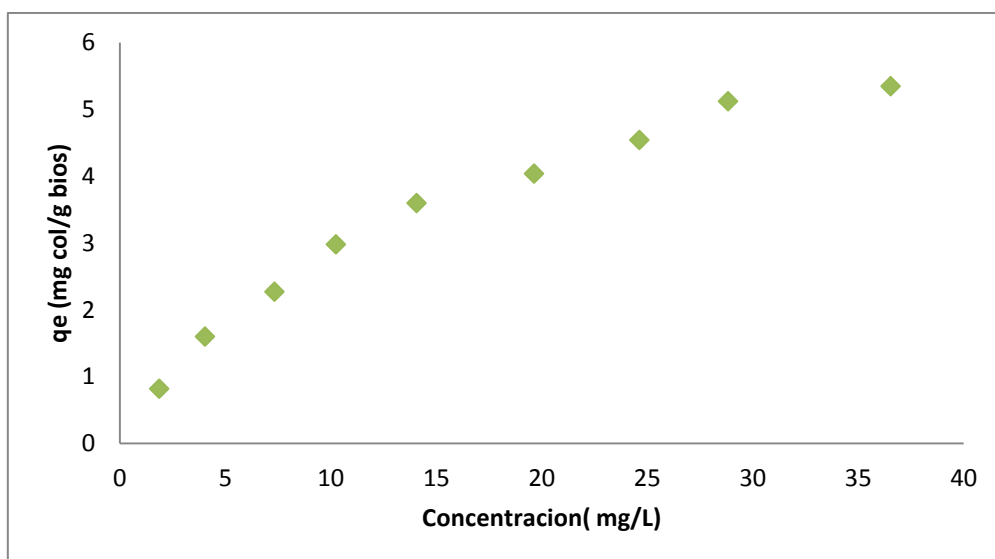


Fig.24. Efecto de la concentración con semilla acondicionada (pH 6).

En la Fig.24. Se observó que a pH de 6 se obtiene una qt de 5,34 mg colorante/g biosorbente alcanzando una mayor remoción. A pH altos el resultado obtenido es más eficiente ya que a concentraciones altas de colorante la remoción se muestra significativa, dato que coincide con Ardejani y col. (2008) donde señalan que el pH de 6 fue seleccionado para manejar todos los experimentos realizados llevándose a cabo la máxima adsorción.

Como se observó en los experimentos anteriores en la semilla de guayaba natural y la semilla de guayaba acondicionada, la remoción del colorante Azul Directo 71 se ve favorecida por la semilla acondicionada a pH de 6 hay que recordar que para esta semilla se manejó una cantidad de biosorbente menor (0.1g) que en la natural y a su vez un tiempo de equilibrio menor que con la semilla natural.

6.7 Modelos de isothermas

Las isothermas de adsorción que expresan las cantidades adsorbidas como una función de equilibrio y concentración se presentan en varias ecuaciones; de las cuales, dos importantes isothermas son seleccionados para este estudio: el de Langmuir y Freundlich.

Se presenta la evaluación de los modelos de isothermas para la SGN-AD71 y SGA-AD71.

Los modelos de isothermas del Azul Directo 71 con la semilla de guayaba natural manejando un pH de 4, se muestran en la Fig.24. En esta gráfica se puede observar que se adecua más el modelo de Langmuir con una $R = 0.9922$, este modelo asume que la adsorción tiene lugar en un número determinado de sitios específicos homogéneos dentro del adsorbente, y se ha utilizado con éxito durante muchos procesos de adsorción en monocapa. Datos que concuerdan con lo presentado por Bulut y col., (2006) en los que manifiestan que el comportamiento del colorante azul directo 71 se ajusta mejor a este modelo; mas sin embargo en el experimento de la SGN se encuentra que

el ajuste adecuado es para el modelo de Freundlich a su vez es relevante y con más ajuste que con la cáscara de trigo.

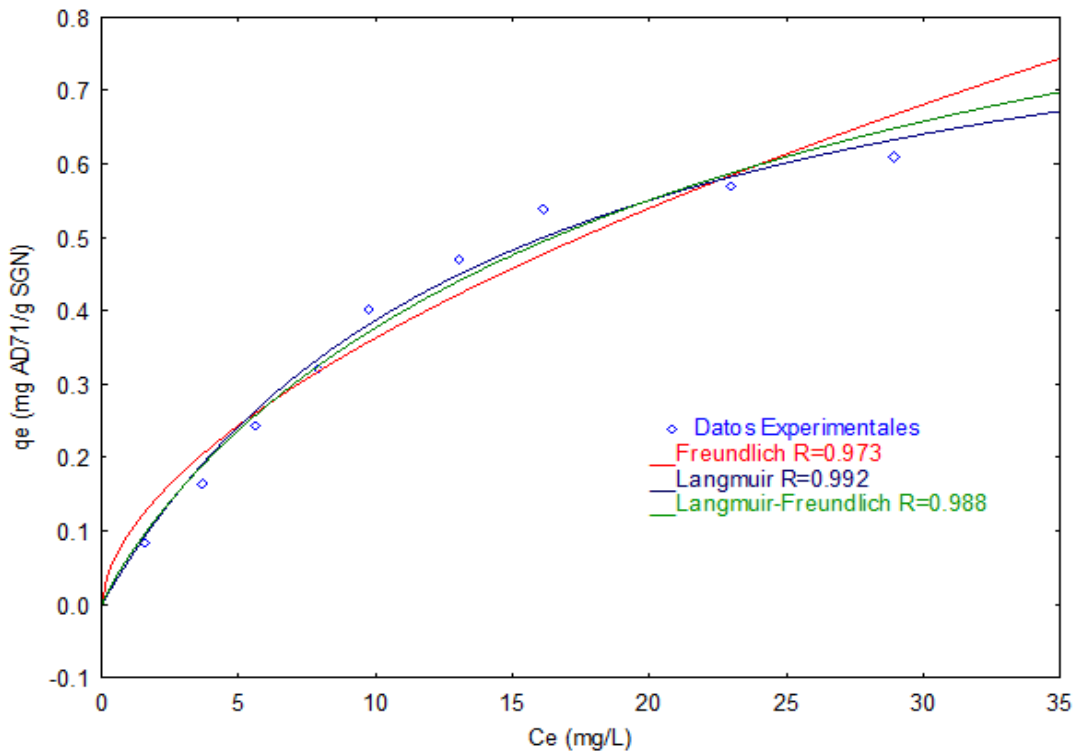


Figura 25. Isotherma de adsorción del colorante AD71 con SGN (pH 4)

Los modelos de isoterma del Azul Directo 71 con la semilla de guayaba natural a PH de 8 se muestran en la Fig. 25. En esta gráfica se puede observar que se adecua más el modelo de Langmuir-Freundlich con una $R = 0.9969$, este modelo asume que existe 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 (Torres y col., 2007).

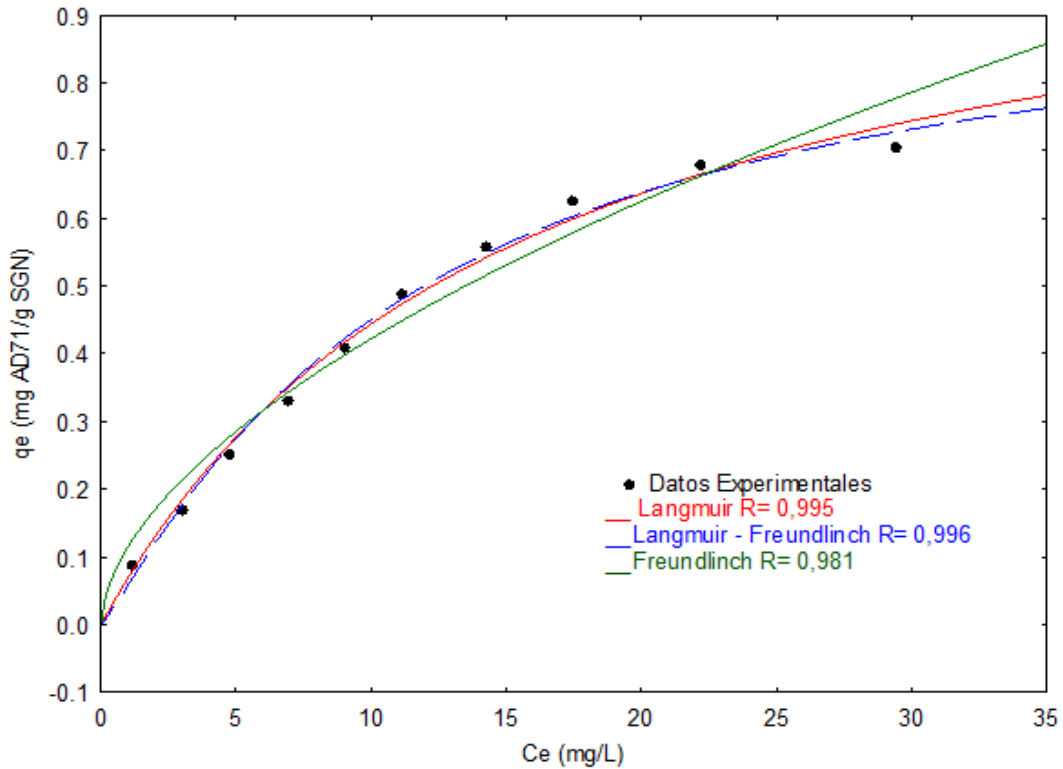


Fig. 26, Isoterma de adsorción del colorante AD71 con SGN (pH 8).

Los modelos de isotermas del Azul Directo 71 con la semilla de guayaba acondicionada a PH de 4 se muestran en la Fig.26. .En esta gráfica se puede observar que se adecua más el modelo de Freundlich con una R=, 9914, este modelo asume que la adsorción tiene se da en monocapa sobre una superficie de un número finito de sitios idénticos, lo cual demuestra que se habla de una superficie de adsorción uniforme, en donde la velocidad de adsorción por el centro activo también es uniforme. El proceso puede asimilarse a una reacción reversible entre el adsorbato y los centros activos de la superficie sólida (Marín-Rangel, 2008). Este comportamiento también fue obtenido en el carbón activado de cáscara de nuez (Khorsand y col., 2010), lo que concuerda con los resultados obtenidos.

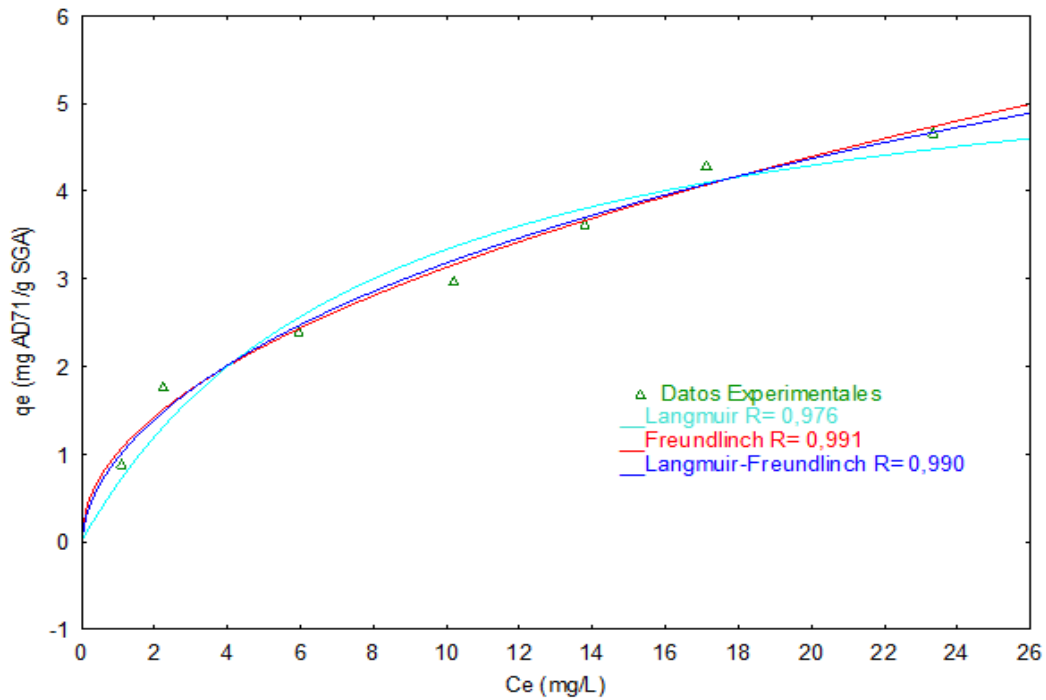


Figura 27. Isotherma de adsorción del colorante AD71 con SGA (pH 4).

Los modelos de isotermas del Azul Directo 71 con la semilla de guayaba acondicionada a PH de 6 se muestran en la Fig. 27. En esta gráfica se puede observar que se adecua más el modelo de Langmuir-Freundlich con una $R = 0,9979$, este modelo asume que la adsorción se da sobre superficies heterogéneas con una adsorción fuerte.

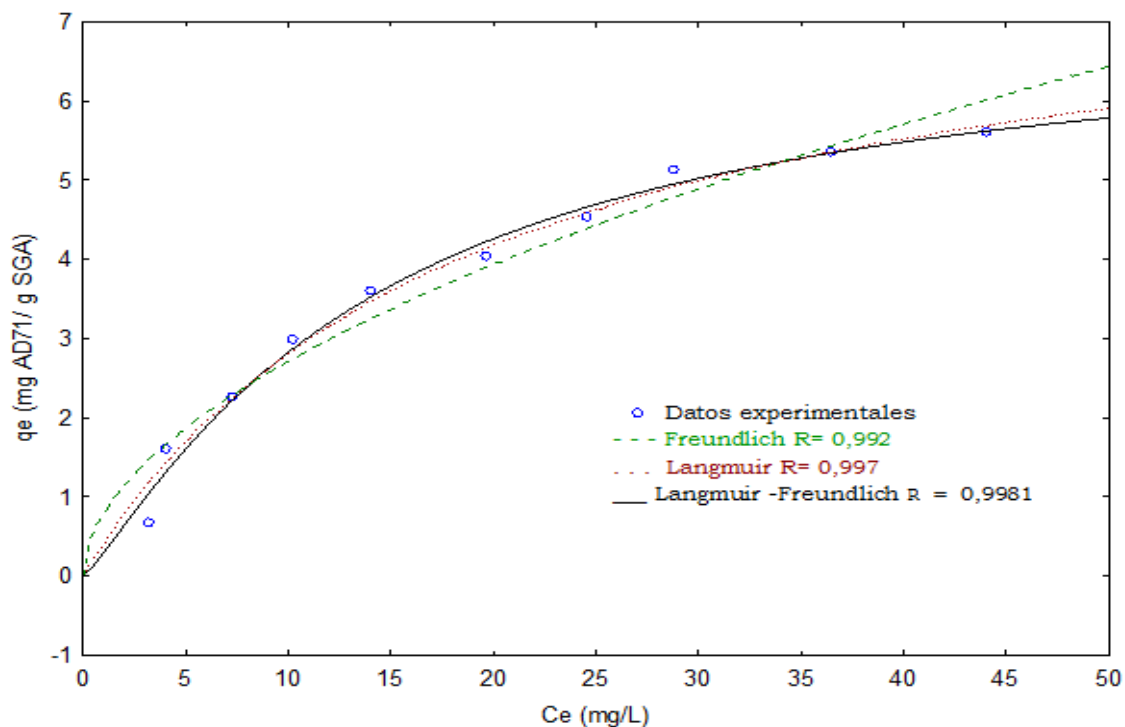


Figura 28. Isotherma de adsorción del colorante AD71 con SGA (pH 6).

En la Tabla 7, se muestran los parámetros tanto de la semilla de guayaba natural con colorante como con la semilla de guayaba acondicionada con HDTMA al 2%. En donde podemos observar que hay un mayor ajuste a los modelos con los datos de la semilla de guayaba acondicionada a pH de 6, ajustándose con resultados más altos.

Tabla 6. Parámetros isotérmicos SGN-AD71 y SGA-AD71.

Biosorbente	Modelos de parámetros de isothermas									
	Freundlich			Langmuir			Langmuir-Freundlich			
	K_{LF}	n	R	q_e	b	R	K_{LF}	n_{LF}	α_{LF}	R
SGN-DB71(PH4)	0,0971	1,74	0,973	0,9517	0,0685	0,9922	0,0702	0,8961	0,0427	0,9969
SGN-DB71(PH8)	0,1149	1,76	0,981	1,1227	0,0655	0,9959	0,0621	1,1275	0,0865	0,9969
SGA-DB71(PH4)	1,0154	2,04	0,991	6,0244	0,1237	0,9761	1,0099	0,5869	0,0080	0,9906
SGA-DB71(PH6)	0,7943	1,84	0,992	7,87	0,0581	0,9976	0,5255	0,9091	0,0448	0,9979

Los resultados demuestran que los valores de las constantes (K_F) en la SGN-AD71 son mayores que los obtenidos en la SGA-AD71. Al igual que en el modelo de Langmuir en el que la constante (q_e) presenta mayores valores en la SGA-AD71 a diferencia de los obtenidos en SGN-AD71. Con todo esto, se puede concluir que a pH de 4 la SGN-AD71 se ajusta mejor al modelo de Langmuir y la SGA-AD71 se ajusta mejor al de Freundlich; y a pH de 8 en la SGN-AD71 y pH 6 en la SGA-AD71 la isoterma que mejor se ajusta es la de Langmuir-Freundlich.

7. CONCLUSIONES

- El presente estudio muestra que la semilla de guayaba es un residuo orgánico económico y abundante que se puede aprovechar como adsorbente en la remoción del colorante *Azul Directo 71* a partir de una solución acuosa. La semilla una vez acondicionada con surfactante (HDTMA-Br), presenta una remoción más eficiente del 99%.
- La adsorción es altamente dependiente del tiempo de contacto, dosis de adsorbente y la concentración inicial.
- La semilla de guayaba acondicionada con surfactante presenta un tiempo de equilibrio menor que la semilla de guayaba natural.
- La cinética del colorante *Azul Directo 71* con SGN sigue el modelo de Elovich en donde se prevé la formación de monocapas, en tanto que la SGA prevé la formación de multicapas siguiendo el modelo de Lagergren.
- Los datos de la isoterma muestran que la SGA presenta mayor capacidad máxima de adsorción del colorante AD71 que la SGN, ajustándose al modelo de Langmuir- Freundlich a pH 6.

8. RECOMENDACIONES

- Estudiar el comportamiento de la semilla de guayaba acondicionada con surfactante (HDTMA), en procesos continuos (columnas), para evaluar los resultados de comportamiento en este proceso.
- Evaluar la remoción del AD71 con semilla de guayaba modificada a diferentes temperaturas.
- Utilizar diferentes acondicionamientos para evaluar la efectividad de la semilla de guayaba como biosorbente.
- Buscar el mecanismo de desorción, regeneración y disposición final para la SGN-AD71 y para la SGA-AD71.

.

9. BIBLIOGRAFIA

- Abdullah Liewt A.G., Mohd Salleh M.A, Siti Mazlina, MK, y Wagiran R. (2005). Azo dye retiro por adsorción a partir de biomasa residuos bagazo de caña. *Revista Internacional de Ingeniería y Tecnología*. 2, (1): 8-13.
- Aguilar M. I., Meseguer V., Ortuño J. F., Perez Marin A. B., Saez J. (2007). Tratamiento de aguas residual .Aplicacion de la biosorcion para la eliminacion de metales pesados y colorantes. *Revista de Ingenieria*. 41:63-65.
- Ahmad A.A., Hameed B.H., Aziz N. (2006). Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling. *Journal of Hazardous Materials*. 141:70-76
- Ahmad A.A., Hameed B.H., Aziz N. (2007). Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling. *Journal of Hazardous Materials*. 141: 70–76
- Alami Saloau B. D. (2010). Aprovechamiento de hueso de aceituna. Biosorcion de iones metalicos. Tesis Doctoral. Universidad de Granada, España.
- Arami M., Limaee N.Y, Mahmoodi N.M, Tabrizi N.S. (2006). Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull, *Journal Hazards Materials*. 135: 171–179.
- Ardejani Doulati F., Badii K. H., Limaee Yousefi N., Shafaei S Z, Mirhabibi A. R. (2008). Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of Ph, initial concentration and shells type. *Journal of Hazardous Materials*. 15:1.
- Ávila-Romina C. (2011). Remoción del azul de metileno en agua empleando bagazo de agave Salmiana como biosorbente. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. México.
- Axelsson J., Nilsson U., Terrazas E., Alvarez-Aliaga T., Welander U. (2006). Decolorization of the textile dyes Reactive Red 2 and Reactive

- Blue 4 using 124Bjerkandera sp. Strain. *Enzyme and Microbial Technology*, 39: 32–37.
- Bravo-Sánchez A. (2006). Agua: un recurso escaso. Colorantes Azoicos. A Fondo. España: Arcibel, 61: 8-18.
 - Bulut Y., Gozubenli N., Aydın H. (2007). Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells. *Journal of Hazardous Materials*. 144:300–306
 - Bulut Y., Aydın H. (2006). A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*.194:259–267.
 - Cortés-Martínez R. (2007). Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma del estado de Mexico, Facultad de Ingeniería, 17.
 - Cuizano A. N., Navarro E. A. (2008). Biosorción de metales pesados por algas marinas: posible solución a la contaminación a bajas concentraciones. *Química y Medio Ambiente*, 2:120-125. Departamento de química.
 - Flores Vasquez J. A, LY. M, Tapia Huanambal N, Maldonado Garcia H. (2001). Bioremediación de metales tóxicos en efluentes mineros aplicando Biosorción. *Revista Instituto de investigación*. 4: 746-51.
 - Franciscon E., Zille A., Dias G., Ragagnin de Menezes F.C, Durrant L.R.,Cavaco-Paulo A. (2008). Biodegradation of textile azo dyes by facultative staphylococcus arlettae strain VN-11 using a sequential microaerophilic /aerobic/process. *International Biodegeneration y Biodegradation*.
 - Galicia-Che G. (2011). Remoción de un colorante de los efluentes de la industria textil mediante adsorción en una zeolita natural. Tesis Maestría. Universidad Autónoma Metropolitana, 15-16. Mexico
 - Gallego Penagos P. Manrique L. (2006). Efecto de la estructura química de los colorantes en su fotooxidación catalítica. Estudio con dos colorantes tipo reactivo utilizando TiO₂ y luz UV. Tratamiento de aguas residuales.150.

- Glynn Henry J, Heinke Gary W.(1999). *Ingenieria Ambiental*. Mexico: Prentice Hall.
- Gonzales L.V, Escamilla Eleazar M. (2008). Biodegradación Anaerobia de Colorantes Azoicos Textiles usando Carbón Activado. *Biotecnologia*.12(3): 35.
- Gonzalez-Salazar M. (2009). Sistemas integrales de tratamiento de aguas residuales, mediante el uso combinado de digestion anaerobia y microalgas. Tesis de Maestria., UAM-Iztapalapa, Mexico.1-7.
- Guerrero-Legarreta M. (1991). *El agua y la vida*. 1 vols. Mexico: Fondo de Cultura Economica.
- Haggerty J.F., James E. Roberts. (1994). H-NMR studies of nonionic surfactant adsorption onto colloidal particles. *Journal of Applied Polymer Science*. 58:271-278.
- Ho Y.S. y G. McKay, (2002). The kinetic of sorption of divalent metal ions onto peat: copper Nickel and Lead Single Component Systems *Water, Air, and Soil Pollution* .141:1-33.
- Ho Y.S., McKay G. A. (1999). Kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. *Resources Conservation and Recycling. Journal of Hazardous Materials*. 25: 171-193.
- Ho, Y.S.; Ng, J.C.Y. y McKay, G. (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. *Separation and Purification Methods*, 29:189-232.
- Izquierdo J. F, Cunill F., Tejero J., Iborra M., Fite C. (2004). *Cinetica de las reacciones quimicas (metodologia 16)*. Barcelona: Universidad de Barcelona.
- Khorsand A, Reza Fazaeli, Mahboobeh Manoochehri. (2010). Role of activated carbon from natural adsorbent for removal of textile dyes: effect of pH, kinetic and adsorbent mass. *Carbon Letters*.13: 115-120
- Klages F. (1968). *Tratado de Quimica Organica*. Ed. Reverte S.A. 28-32.
- Lawrence M. C., Suzuki E., Vaeghese J. N., P. C., Van Donkelaar A., Tuloch P. A, Colman P. M. (1990). The three dimensional structure of seed storage proteins phaseolin a 3A resolution. *The EMBO Journal*. 9: 9-15.

- Lizama C., Freer J., Baeza J., Mansilla H. D.(2002).Optimized Photodegradation of reactive blue 19 on TIO₂ suspensions. *Catalysis Today. Journal of Hazardous Material.* 76, 235-246.
- Mane R.S., Bhusari V.N. (2012). Removal of Colour (dyes) from textile effluent by adsorption using Orange and Banana peel. *International Journal of Engineering Research and Applications.* 2:1997-2004
- 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). 11-16, 23.
- Matias Chacon J., Leal Ma T., Sanchez M., R. Bandala E.. (2002). Tratamiento del agua residual proveniente de la industria textil mediante fotocatalisis solar." Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cancun. 1-7.
- Mazari Hiriart M. El agua como Recurso. (2005). Ecología de la UNAM., Ciudad de México.
- Mehmet Dogan, HarunAbak, Mahir Alkan. (2008).Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Hazelnut Shells: Equilibrium, Parameters and Isotherms. *Water Air Soil Pollution.*192:141–153.
- Melgoza Aleman, Morales Guzman F., M. R. (2009). Tratamiento de colorante Azo Rojo Directo 23 mediante Reactores Discontinuos Secuenciados Anaerobios/Aerobios. *Informacion Tecnologica.* 20:73-82.
- Memon J. R., Memon Saima Q, Muhammad I. Bhangar, Adel El-Turki, R Keith. Hallam, Geoffrey C. Allen. (2009). Banana peel: A green and economical sorbent for the selective removal of Cr(VI) from industrial waste water. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.*70, 1: 232–237
- 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. *Journal of Hazardous Materials*. 136: 567-578.
- Monge Nagera J., Gómez Figueroa P., Rivas Rossi M. (2002) *Biología General*. Editorial Universidad Estatal a Distancia. 54-55.
 - Nivia A., Castro H., Parada F., Rodríguez I, Restrepo P. (2007). Aprovechamiento integral de la guayaba (*Psidium guajava* L). Obtención de extractos a partir de semillas utilizando como solvente CO₂ supercrítico. *Scientia et Technica*. 81.
 - O. Yavuz, A. H. Aydin. (2006). Removal of Direct Dyes from Aqueous Solution using various adsorbents. *Polish Journal of Environmental Studies*. 15:155-161.
 - Ofomoja A.E, Y S Ho. (2006). Effect of Ph on cadmium biosorption by coconut coprameal. *Journal of Hazardous Materials*. 2: 139.
 - Olguín-Gutiérrez M. T. (2010). Contribuciones del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares al avance de la Ciencia y la Tecnología en México: Intercambiadores iónicos y adsorbentes de interés en procesos nucleares y ambientales. Edición conmemorativa.
 - Osorio Echavarría J., Vidal Benavides A. I., Quintero Díaz J. C. (2011). Decolorization of textile wastewater using the white rot fungi *anamorph R1 of Bjerkandera sp.* *Revista Facultad de Ingeniería*. 57: 85-93.
 - Panswad T, Luangdilok W. (2000). Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions. *Water Research*. 34.
 - Peng Liu A., Liuxue Zhang B. (2012). Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents. *Separation and Purification Technology*. 58 :32-39
 - Peral Domenech J. X. (2006). *Química Ambiental de Sistemas Terrestres*. Barcelona: Reverte, S.A.
 - Raffiea Baseri J., Palanisamy P. N., P. Sivakumar. (2009). Comparative Studies of the Adsorption of Direct Dye on Activated Carbon and Conducting Polymer Composite. *Journal of Chemistry*. 9: 638-104.

- Ramos Leyva R. (2006). Eliminación de contaminantes en aguas. *Chemical Technology and Biotechnology*. 112.
- Ramos-Leyva R.. Remoción de arsénico en aguas.(2012). *Centro de Investigación y Estudios de Posgrado*. (Universidad Autónoma de San Luis Potosí).
- Rodríguez Fernández A, Leton García P, Rosal García R, Dorado Valiño M, Villar Fernández S, Sanz García M. (2006). El agua, tratamientos avanzados de aguas residuales. *Vigilancia Tecnológica.*, Madrid, España: CEIM.8.
- Salager Jean L., Fernández A.(2004). *Surfactantes*. Universidad de los Andes, Venezuela: Ministerio de Ciencia y Tecnología.3-6.
- Salinas Hernández C., (2011). Evaluación de la sorción de un colorante de uso alimenticio con un material zeolítico 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 Neher, Vázquez Ma., Torresi R. (2010). Degradación y adsorción del colorante AZO RR239 en solución acuosa, por partículas de hierro zero-valente a nanoescala, inmovilizadas sobre aserrín. *Facultad de la Universidad de Antioquia*. 01:18-25.
- Sumanjit kWalia, T.P.S, Kaur R. Removal of health hazards causing acidic dye from aqueous solutions by process of adsorption. *Journal Health Applied Science* 3, no. 10 (2007): 6.
- Torres Abad S. M. (2011). Estudio de aprovechamiento del *Lechuguín Eichhornia Crassipes*, del embalse de la represa Daniel Palacios como biosorbente de metales pesados en el tratamiento de aguas residuales. *Journal of Hazardous Materials*.60-64.
- Torres Pérez J, Solache Ríos M, Olguín T. M. (2006). Sorption of azo dyes Mexican surfactant modified clinoptilolite-rich tuff. *Separation Science and Technology*. 42: 299-318.
- Torres Pérez J. (2005). Evaluación de las propiedades adsorbentes de una roca zeolítica modificada para la remoción de colorantes azóicos

como contaminantes del agua. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de México.

- Tuesta G. E. Vivas M., Sun R., Gutarra A. (2005). Modificación Química de Arcillas y sus Aplicaciones en la Retención de Colorantes. *Revista Sociedad Química*. 71,1: 29.
- Van der zee Frank P.(2002). Anaerobic Azo Dye Reduction. Tesis Doctoral. Wageningen University, Wageningen Netherlands.
- Vargas Rodríguez M., Cabañas Vargas D., Domínguez Benetton M., Gamboa Marrufo X. (2009). Evaluación del proceso de biosorción con casaca de naranja para la eliminación del colorante comercial Lanazol Navy CE en aguas residuales de la industria textil. *Revista de Ingeniería*. 13-3:2.
- Vasco Méndez N. L, Toro Vázquez J.F, Padilla Ramírez S. (2005). Composición Química de la semilla de Guayaba. *Biotecnología*. 21.
- Walter J. Weber JR. (2003). *Control de la Calidad del agua. Procesos físicoquímicos*. España: Reverte S,A.
- Weixing Shi, Xiangjing Xu, Gang Sun.(1999). Chemically modified sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater. *Journal of Applied Polymer Science*. 71:1841–1850.
- Zamora Torres A. I. (2012). Rentabilidad y Ventaja Comparativa: Un Análisis de los Sistemas de Producción de Guayaba en el Estado de Michoacán. Instituto de Investigaciones Económicas y Empresariales. Tesis Maestría en Ciencias en Comercio Exterior. Michoacán, México.