



UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO
FACULTAD DE BIOLOGÍA



PROGRAMA INSTITUCIONAL DE MAESTRIA EN CIENCIAS
BIOLÓGICAS

Remoción del colorante Azul Directo 71 en disolución acuosa mediante
columnas empacadas con *Phanerochaete chrysosporium* inoculado sobre
cáscara de tamarindo

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRA EN CIENCIAS
BIOLOGICAS

PRESENTA

BIÓLOGA ANA DILIA MOTA GUTIÉRREZ

Director de Tesis:

Dra. Ruth Alfaro Cuevas Villanueva

Co director:

Dr. Raúl Cortés Martínez

Morelia, Michoacán; Marzo del 2019.



DEDICATORIA

A las personas que más quiero y me han acompañado a lo largo de mi vida.

A mis padres

Ma. Isabel y Pablo

A mis hermanos

Yolanda, Abelardo, Serafín, Jair, Juan pablo, Esther, Santiago y Ma. Luisa. A toda mi familia (sobrin@s, cuñad@s)

A mi compañero de vida

Daniel.

Por su apoyo y amor incondicional y comprensión que a su manera y posibilidades me
brindaron cada uno de ustedes...
Por mostrarme fortaleza y el camino a la perseverancia.

AGRADECIMIENTOS

De corazón

A Díos por concederme culminar esta etapa en mi vida y estar conmigo en todo momento...

A mis asesores y la Dra. Ruth Alfaro Cuevas Villanueva y el Dr. Raúl Cortés Martínez por la confianza depositada en mí para la realización de esta investigación, por compartirme sus conocimientos así como el apoyo y paciencia brindados.

A mis sinodales, el Dra. Martina Medina Nava, la Dra. Yazmin Carreón Abud y el Dr. Otoniel Buenrostro Delgado, por su tiempo y sus valiosas observaciones sugerencias durante los exámenes tutoriales que enriquecieron el proyecto.

A la maestra Rosenda Aguilar Aguilar por permitirme usar los equipos y material de su laboratorio (LISMAC) para la realización de este proyecto así como sus acertadas observaciones y sugerencias que ayudaron a su mejoría.

Al Dr. Orlando Hernández de la ENES-UNAM por su apoyo en los análisis y compartir su conocimiento.

A la Dra. María Alcalá de Jesús encargada del laboratorio de Edafología de la facultad de Biología por las facilitaciones prestadas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada durante el estudio de posgrado.

A mis amigas Sandra y Soledad por su sincera e incondicional amistad y alentarme a ser mejor cada día. A Karina por brindarme su amistad y su valiosa compañía, A Selene por su amistad y apoyo académico.

A mis compañeros de laboratorio LISMAC David, Judith y Diana por el gusto de haberlos conocido y por el apoyo brindado.

A las personas que de alguna manera me impulsaron a seguir...

RESUMEN

La contaminación es uno de los problemas ambientales al que nos enfrentamos en la actualidad, en particular la contaminación del agua debido a las descargas de industrias textiles es uno de los más graves, el cual ha aumentado en los últimos años debido a que estas industrias han optado por utilizar colorantes sintéticos para teñir sus productos, los cuales son difíciles de degradar; los tratamientos convencionales no han resultado ser eficaces en la eliminación de este tipo de contaminantes. Por tal razón es que surgen técnicas basadas en la utilización de microorganismos así como biosorbentes o residuos de otras industrias para remover estos contaminantes que debido a la abundancia de éstos en el ambiente, son de bajo costo, fácil aplicación y han resultado eficientes en remoción de contaminantes. Se han utilizado diferentes microorganismos para la remoción de contaminantes, tal es el caso del hongo *Phanerochaete chrysosporium* que ha mostrado ser eficiente en la remoción de colorantes. En este trabajo se estudió la remoción del colorante azul directo 71 (AD71) por el proceso de biosorción mediante cáscara de tamarindo y degradación por *Phanerochaete chrysosporium*. Se investigó: i) La sorción de AD71 mediante cáscara de tamarindo en sistema de lotes evaluando los parámetros cinéticos ii) se determinó la capacidad de crecimiento *Phanerochaete chrysosporium* sobre el biosorbente, iii) se evaluó la capacidad de decoloración *Phanerochaete chrysosporium* en un proceso tipo batch con presencia de cáscara de tamarindo (C+CT) y sin presencia de cáscara de tamarindo solo colorante (C) a diferentes concentraciones, iv) se analizó la capacidad de decoloración en columna de lecho fijo por ambas biomasas, cascara de tamarindo (CT) y cáscara de tamarindo inoculada con *Phanerochaete chrysosporium* (CT+Pc) y se ajustó a los modelos de Yoon-Nelson, Thomas y Dosis-Respuesta. Así mismo, se caracterizó el material biosorbente mediante la técnica de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) para analizar los grupos funcionales presentes en la cáscara se antes y después de estar en contacto con el colorante, Para observar la morfología superficial y sitios de unión de este biosorbente se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB).

Palabras claves: Tratamiento del agua, remoción, *Phanerochaete chrysosporium*, colorante textil, cáscaras de tamarindo.

ABSTRACT

Pollution is one of the environmental problems that we face today, in particular water pollution due to discharges of textile industries is one of the most serious, which has increased in recent years because these industries have opted to use synthetic dyes to dye their products, which are difficult to degrade, conventional treatments have not been effective in eliminating this type of pollutants. For this reason, techniques are emerging based on the use of microorganisms as well as biosorbent or waste from other industries to remove these contaminants, which, in addition, due to the abundance of these in the environment, low cost and easy application have been efficient in the removal of pollutants. Different microorganisms have been used for the removal of contaminants, as in the case of the fungus *Phanerochaete chrysosporium*, which has been efficient in the removal of dyes.

In this work the removal of the direct blue dye 71 (AD71) by the biosorption process by means of tamarind shell and degradation by *Phanerochaete chrysosporium* was studied. We investigated: i) The sorption of AD71 by means of tamarind shell in batch system evaluating the kinetic parameters ii) the growth capacity of *Phanerochaete chrysosporium* was determined on the biosorbent, iii) the *Phanerochaete chrysosporium* discoloration capacity was evaluated in a batch process with presence of tamarind shell (C+CT) and without presence of tamarind shell only dye (C) at different concentrations, iv) the capacity of discoloration in fixed bed column was analyzed by both biomasses, tamarind shell (CT) and tamarind peel inoculated with *Phanerochaete chrysosporium* (CT+Pc) and adjusted to the Yoo-Nelson, Thomas and Dosis-Response models. Likewise, the biosorbent material was characterized by the technique of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) to analyze the functional groups present in the shell before and after being in contact with the dye, to observe the surface morphology and sites. The scanning electron microscopy (SEM) technique was used to bind this biosorbent.

Key words: Water treatment, removal, *Phanerochaete chrysosporium*, textile coloring, tamarind husks.

INDICE

1	INTRODUCCIÓN	10
2	OBJETIVOS	12
2.1	GENERAL	12
2.2	OBJETIVOS PARTICULARES	12
3	HIPOTESIS	12
4	JUSTIFICACION	13
5.	MARCO TEORICO	14
5.1	Colorantes	14
5.1.2	Contaminación por colorantes	14
5.1.3	Efectos en la salud y ecosistemas	15
5.1.4	Descripción del colorante Azul Directo 71.	15
5.1.5	Métodos de remoción del colorante	16
5.2	Adsorción	18
5.2.1	Mecanismos de adsorción	19
5.3	Modelos empíricos	19
5.3.1	Modelo cinético de Lagergren	19
5.3.2	Modelo cinético de pseudo-segundo orden.	20
5.3.3	Modelo cinético de Elovich.	20
5.3.4	Clasificación de isothermas	21
5.3.5	Columna de flujo continuo	23
5.4	Biosorbentes	24
5.4.1	El tamarindo como biosorbente (<i>Tamarindus indica</i> L. (1753).	25
5.4.2	Producción comercial.	25
5.5	Biodegradación	26
5.5.1	Descripción de la especie en estudio (<i>Phaerochaete cryosporuim</i>).	27
5.5.2	Enzimas lignolíticas	28
6	ANTECEDENTES	29
7	CAPITULO I ADSORCIÓN DE AD71 UTILIZANDO CÁSCARA DE TAMARINDO	32
7.1	INTRODUCCIÓN	33
7.2	MATERIALES Y MÉTODOS	34

7.2.1	Obtención del biosorbente.....	35
7.2.2	Experimentos de adsorción.....	35
7.2.3	Cinética de adsorción	35
7.2.4	Dosis óptima de biosorbente	35
7.2.5	Influencia de temperatura y pH.....	36
7.2.6	Isotermas de adsorción.....	36
7.3	Biosorción en columna empacada con CT.....	36
7.4	Caracterización del biosorbente	37
7.4.1	Microscopía electrónica de barrido.	37
7.4.2	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	37
7.5	RESULTADOS Y DISCUSION	39
7.5.1	Cinética de biosorción	39
7.5.2	Ajuste de modelos que describen la cinética del proceso de biosorción ..	40
7.5.3	Dosis de Biosorbente.....	41
7.5.4	Influencia de pH en la Biosorción.	42
7.5.5	Isotermas de Biosorción.	43
7.5.6	Determinación de parámetros termodinámicos.....	49
7.5.7	Biosorción de AD71 en columna empacada con CT	50
7.6	Caracterización de la cáscara de tamarindo	57
7.6.1	Microscopia electrónica de Barrido (MEB).	57
7.6.2	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).	62
7.7	CONCLUSIÓN	64
8	CAPITULO II.. DECOLORACION DE AD71 MEDIANTE <i>PHANEROCAHETE CRHYSOSPORIUM</i> INOCULADO SOBRE CASCARA DE TAMARINDO.....	66
8.1	INTRODUCCION	67
8.2	MATERIALES Y METODOS	70
8.2.1	Cultivo del hongo.....	70
8.2.2	Preparación de la cáscara de tamarindo como sustrato y cinética de crecimiento.....	70
8.2.3	Experimentos de remoción en placa de AD71	71
8.2.4	Experimentos de remoción tipo batch.	71
8.2.5	Columna empacada con cáscara de tamarindo inoculada con <i>Phanerochaete chrysosporium</i>	71

8.3	RESULTADOS Y DISCUSION	72
8.3.1	Curva de crecimiento de <i>Phanerochaete chrysosporium</i>	72
8.3.2	Experimentos de decoloración en placa.	74
8.3.2	Experimentos de decoloración mediante un proceso tipo Batch.....	76
8.3.4	Columna empacada con cáscara de tamarindo inoculada con <i>Phanerochaete chrysosporium</i> (CT+Pc).....	80
8.3.4.1	Curva de ruptura.....	81
8.3.4.2	Modelos de comportamiento de columna de biosorción.	82
8.4	CONCLUSION	85
9	CONCLUSIONES GENERALES	87
10	RECOMENDACIONES O PERSPECTIVAS DEL PROYECTO	89
11.	LITERATURA CITADA	90

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Clasificación de los colorantes textiles según su estructura química y uso.	14
Tabla 2.	Aguas residuales generadas por diferentes industrias y concentración de color....	15
Tabla 3.	Métodos utilizados para el tratamiento de aguas residuales textiles	16
Tabla.4.	Taxonomía de <i>Phanerochaete chrysosporium</i>	27
Tabla 5.	Parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción.	48
Tabla 6.	Resultados de algunos estudios de remoción de colorantes, utilizando diferentes tipos de biosorbentes y condiciones experimentales	48
Tabla 7.	Parámetros termodinámicos calculados para biosorción de AD71 con CT.	50
Tabla 8:	Parámetros estimados para los modelos de Thomas, Yoon-Nelson y Dosis-respuesta para el proceso de biosorción de AD71 mediante CT.	56
Tabla 9.	Longitudes de onda en FTIR de la cáscara de tamarindo y sus grupos funcionales.....	63
Tabla 10:	Parámetros estimados para los modelos de Thomas, Yoon-Nelson y Dosis-respuesta para el proceso de biosorción de AD71 mediante cáscara de tamarindo inoculada con <i>Phanerochaete chrysosporium</i>	83

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química de AD71	24
Figura 2. Colorante AD71 en polvo.	16
Figura 3. Procesos de transporte en adsorción mediante adsorbentes microporosos	18
Figura 4. Clasificación de las isothermas y representación de los diferentes subgrupos de isoterma de adsorción	21
Figura 5. Representación del metabolismo de la lignina.....	26
Figura 6. Diagrama de experimentación para el proceso de biosorción.....	38
Figura 7. Cinética de biosorción del colorante AD71 con diferentes tiempos de contacto..	39
Figura 8. Modelos cinéticos para biosorción del colorante AD71 mediante la cáscara de tamarindo.....	40
Figura 9. Cinética de biosorción de AD71 a dosis variables de biosorbente	41
Figura 10. Efecto del pH sobre la biosorción del colorante con cascara de tamarindo.....	42
Figura 11. Capacidad de biosorción de AD 71 con cáscara de tamarindo a diferentes temperaturas.....	43
Figura 12. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de AD71 con cáscara de tamarindo a temperatura de 25 °C.	45
Figura 13. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de AD71 con cáscara de tamarindo a temperatura de 35 °C.....	46
Figura 14. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de AD71 con cáscara de tamarindo a temperatura de 40 °C.	47
Figura 15. Grafica de $\ln K_c$ vs. $1/T$ para la adsorción de AD71 con CT.	49
Fig.16 Esquema del montaje de la columna de lecho empacado con flujo descendente	51
Figura 17. Curva de ruptura de AD71	53
Figura 18. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de la cáscara de tamarindo natura y después del proceso de biosorción con AD71	58
Figura 19. Análisis elemental (EDS), mapeo de elementos mayoritarios presentes en la cáscara natural	59
Figura 20. Distribución de los elementos mayoritarios en el análisis EDS de la cascara contaminada con AD71.	60
Figura 21. Gráfica de la composición del mapeo elemental para cáscara contaminada con AD71.	61

Figura 22. Espectrograma de IR de la muestra cáscara de tamarindo natural y contaminada con AD71.....	62
Figura 23. Diagramas de experimentación	69
Figura 24. Curva de crecimiento de <i>Phanerochaete chrysosporium</i> sobre cáscara de tamarindo natural.....	72
Figura 25. Crecimiento de <i>Phanerochaete chrysosporium</i> sobre cáscara de tamarindo....	73
Figura 26. Microscopia óptica del crecimiento de <i>Phanerochaete chrysosporium</i> sobre cáscara de tamarindo a 40x.....	74
Figura 27. Decoloración en placa por <i>Phanerochaete chrysosporium</i> a.....	74
Figura 28. Cinética de decoloración de solución de AD71 inoculado con <i>Phanerochaete chrysosporium</i>	76
Figura 29. Cinética de decoloración de solución de AD71 inoculado con <i>Phanerochaete chrysosporium</i>	78
Figura 30. Cinética de decoloración de solución de AD71 inoculado con <i>Phanerochaete chrysosporium</i>	79
Figura 31. Curva de ruptura de CT+Pc	81

1 INTRODUCCIÓN

La contaminación es uno de los problemas ambientales más graves al que nos enfrentamos en la actualidad, el cual se ha definido como la presencia de una o más sustancias en el ambiente que produce daño o molestia para el hombre y seres vivos ya sea inmediatamente o en última instancia (Vega, 2001).

En particular, la contaminación por colorantes es un problema que ha aumentado en los últimos años, debido a que las industrias textiles han optado por utilizar colorantes sintéticos para teñir sus productos, los cuales son difíciles de degradar por presentar estructuras químicas complejas. Los colorantes son sustancias orgánicas con una estructura molecular no saturada, casi siempre con anillos aromáticos (Austin, 1992), haciéndolos inestables y por esta razón absorben energía a determinada longitud de onda. Los colorantes se dividen en tintes (colorantes) y pigmentos, los primeros son solubles en el medio en el cual son aplicados, la consecuencia principal de esto es que tienden a absorber la luz y no a dispersarla (no visibles) mientras que los pigmentos son insolubles, absorben y dispersan la luz (visibles) (Cortázar-Martínez et al., 2012).

Para poder remover los colorantes presentes en el agua provenientes de las distintas industrias que utilizan colorantes, en la actualidad se han utilizado un gran número de métodos convencionales que involucran la decoloración, por ejemplo, fotocátalisis, oxidación química, electrocoagulación, tecnologías de membrana, adsorción e intercambio iónico y más recientemente los métodos enzimáticos (Cortázar-Martínez et al., 2012).

El uso de biosorbentes surge como una alternativa para buscar materiales adsorbentes que sean económicos y de fácil aplicación es un proceso biológico de control ambiental que consiste en la remoción de contaminantes basado en la propiedad de ciertos tipos de biomasa viva o muerta, a través de fenómenos físicos y químicos (Obelholser y McGarrity, 1992).

A pesar de que existen muchos métodos para el tratamiento de aguas residuales, no todos son efectivos para la eliminación de colorantes. El uso de tratamientos biológicos empleando microorganismos como bacterias u hongos bajo condiciones aerobias y anaerobias se han estado investigando (Nigam y cols., 2000).

En algunos casos, el mecanismo de decoloración implica, además de la biosorción, un proceso de degradación enzimática (Yesilada et al., 2010). Sin embargo; el tratamiento de aguas residuales en gran escala utilizando estos métodos es reducido, debido a que es muy complicado manejar adecuadamente la biomasa residual que se obtiene después de la biosorción (Cortazar-Martínez et al., 2012; Kuhad et al. 2004).

Los hongos de putrefacción blanca son un grupo de hongos eficaz en la degradación de colorantes, debido a que presentan un gran cantidad de enzimas ligninolíticas capaces de degradar sustratos complejos (Cortazar-Martínez et al., 2012; Knapp et al., 2001); por lo que se ha detectado que son capaces de degradar colorantes y otros compuestos xenobióticos.

El basidiomiceto *Phanerochaete chrysosporium* ha sido una de las especies de este grupo más estudiado, además ha servido como modelo para estudios en la degradación, la mayor parte del conocimiento que se tiene de la degradación de la lignina es gracias a este hongo.

2 OBJETIVOS

2.1 GENERAL

Evaluar la capacidad de remoción del colorante Azul Directo 71 en disolución acuosa utilizando columnas empacadas de *Phanerochaete chrysosporium* inoculado sobre cáscara de tamarindo.

2.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Evaluar la remoción del colorante azul directo 71, por el proceso de biosorción en disolución acuosa.
- Evaluar la influencia del pH, temperatura y concentración de colorante en los procesos de biosorción con cáscara de tamarindo.
- Analizar la capacidad de crecimiento de *Phanerochaete chrysosporium* sobre la cáscara de tamarindo y remoción del colorante.
- Caracterización de la morfología de la cáscara de tamarindo y microscopía óptica de cáscara inoculada con *Phanerochaete chrysosporium*.
- Estudiar el proceso de decoloración en proceso tipo batch a diferentes concentraciones de colorante, con y sin presencia de sustrato lignocelulósico.
- Estudiar el proceso de decoloración de AD71 en columnas de lecho fijo empacadas con cáscara de tamarindo y cáscara inoculada con el hongo (biomasa mixta).

3 HIPOTESIS

El hongo *Phanerochaete chrysosporium* inoculado sobre cáscara de tamarindo es capaz de remover el colorante Azul Directo 71 en disoluciones acuosas y columnas empacadas.

4 JUSTIFICACION

La contaminación del agua es uno de los problemas más graves, debido a los desechos de distintas industrias principalmente la industria textil. Afectando directamente a la flora y fauna de cuerpos de agua como son ríos, arroyos y lagos, mientras que en los humanos tiene efectos carcinógenos. La industria textil es una de las más importantes de nuestro país, consumiendo grandes cantidades de agua para su producción y por ende genera grandes cantidades de agua residual.

En Michoacán se reportan industrias de este tipo en los municipios de Zinapécuaro, Tangamandapio, Sahuayo, mientras que nivel nacional principalmente en los estados de México, Tlaxcala, Guanajuato y Puebla. Por tal razón, este estudio busca realizar un estudio sobre una alternativa de solución para el tratamiento de aguas contaminadas por colorantes tóxicos azoicos, de alta eficiencia y de bajo costo.

Es importante resaltar el aprovechamiento y reutilización de desechos de otras industrias, tal es el caso la industria de producción de dulces, ya que varios desechos de esta industria han demostrado ser adsorbentes capaces de ayudar en el tratamiento de aguas contaminadas, en este estudio se utilizó la cáscara de tamarindo como biosorbente y como sustrato para el crecimiento de *Phanerochaete chrysosporium*.

Por lo que se busca evaluar la remoción del colorante Azul Directo 71 mediante la utilización de *Phanerochaete chrysosporium* y cáscaras de tamarindo proponiendo potencializar el proceso por ambas biomásas, así una posible solución al problema de contaminación del agua por las industrias textiles.

5. MARCO TEORICO

5.1 Colorantes

Los colorantes son compuestos orgánicos naturales o artificiales, están compuestos por un grupo cromóforo; responsable del color y un grupo auxocromo que determina la intensidad del color y la afinidad del colorante por la fibra (Cortázar et al., 2012). Dentro de los grupos cromóforos más importantes son los azo, el carbonilo, el metilo, el nitro y los grupos quinoides. Por su parte, los auxocromos más relevantes son las aminas, carboxilos, sulfonatos e hidroxilo.

Los colorantes se clasifican de acuerdo a su estructura química y sus aplicaciones o según su uso o método de aplicación. La clasificación química y la clasificación de uso basada en las categorías del Colour Index, asimismo, se describen algunas propiedades químicas como su carga neta en medio acuoso y su solubilidad Tabla 1.

CLASIFICACION QUIMICA	CASIFICACION DE USO	Carga	solubilidad
Azoicos	Directos	Aniónico	Solubles
Aantraquinónicos	Reactivos	Aniónico	Solubles
Indigoides	Dispersos	No iónicos	Insolubles
Heterocíclicos	Ácidos	Aniónico	Solubles
Trifenilmetanos	Básicos	Catiónicos	Solubles
Sulfurosos	A la cuba	No iónico	Insolubles

Tabla 1. Clasificación de los colorantes textiles según su estructura química y uso.

5.1.2 Contaminación por colorantes

México es un país que lleva a cabo la tinción de textiles en gran medida sobre todo en los estados, sin embargo, las descargas de aguas residuales por estas industrias no están reguladas. La NOM-001SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales no

incluye un límite para el color ni la turbidez. En comparación con otras industrias, la textil es la que más toneladas de agua residual genera así como mayor turbidez. Tabla 2.

INDUSTRIA	CANTIDAD DE AGUA RESIDUAL (m ³ /Ton)	Concentración de color (Unidades Hazen)
Azucarera	0.4 m ³ /Ton de caña triturada	150-200
Cervecería	0.25 m ³ /Ton de cerveza producida	200-300
Destilería	12 m ³ /Ton de alcohol producido	200-300
Curtido	28 m ³ /Ton de piel	400-500
Celulosa y papel	175 m ³ /Ton de papel	100-600
Textil	120 m³/Ton de fibra	1100-1300

Tabla 2. Aguas residuales generadas por diferentes industrias y concentración de color. Tomado de: Altamirano-Corona et al., 2017.

5.1.3 Efectos en la salud y ecosistemas

Los efectos de la contaminación de agua sobre la salud humana son diversos entre los cuales se destacan efectos generalmente carcinógenos y alérgicos como dermatitis, (Fasoli & Álvarez 2008). Pueden causar graves daños a los seres humanos, tales como la disfunción del riñón, sistema reproductor, hígado, cerebro y sistema nervioso central (Mustafá y Col., 2014). Por otra parte los colorantes pueden afectar la actividad fotosintética para la vida acuática disminuyendo o impidiendo la penetración de la luz, también se ha documentado que los colorantes azoicos tienden a bioacumularse en la red trófica de los ecosistemas acuáticos siendo cancerígenos, mutagénicos o teratogénicos en diversas especies de vida acuática (Boletín UE 12-1999, CCE). Debido a esto, en algunos países estos colorantes son clasificados como sustancias peligrosas (EPA, 2003).

5.1.4 Descripción del colorante Azul Directo 71.

El colorante Azul Directo 71 (AD71) es un colorante triazoico, aniónico, Su fórmula química es C₄₀H₂₈N₆Na₄O₁₃S₄ y en su estructura presenta cuatro grupos sulfonatos (SO₃), tres enlaces

azo (N=N), un grupo hidroxilo (OH-) y una amina primaria (NH₂) (Figura 1). El colorante AD71 se emplea en la industria textil para teñir productos como pantalones de mezclilla (Reyes, 2013). Se encuentra en forma de polvo (Fig. 2), es soluble en agua, ligeramente soluble en etanol e insoluble en otros solventes orgánicos

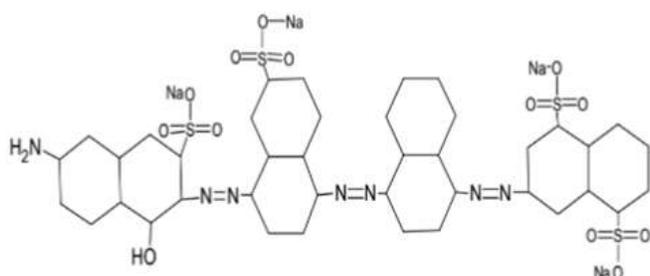


Figura 1. Estructura química de AD71



Figura 2. Colorante AD71 en polvo.

5.1.5 Métodos de remoción del colorante

Para la eliminación de colorantes se han utilizado una gran variedad de métodos, sin embargo, algunos de estos presentan limitaciones que van desde el costo, implementación y complicados para llevar a cabo. A continuación se mencionan algunos de estos métodos.

Tabla 3. En muchos casos no se consigue la mineralización como tal, es decir reducción de las moléculas complejas a moléculas simples como el CO₂ y H₂O (S. Boumaza et al., 2014).

Tabla 3. Métodos utilizados para el tratamiento de aguas residuales textiles (Vilaseca et al., 2015).

Método	Ventajas	Desventajas
--------	----------	-------------

Coagulación-floculación	Se utiliza como tratamiento terciario para eliminar el color de los efluentes textiles. Se pueden obtener elevadas decoloraciones a través de nuevos polímeros floculantes.	Los residuos requieren un tratamiento adicional, mientras el exceso de sales inorgánicas utilizadas como coagulante incrementa la conductividad del agua
Adsorción con carbón activo	Ofrece buenos rendimientos de eliminación de colorante (cerca al 95% de decoloración)	Tiene un coste elevado y sólo es reutilizable un cierto número de veces
Tecnologías de membrana	Son efectivas en la retención de colorantes y otros productos textiles. Pueden separar todo tipo de colorantes solubles, incluido colorantes reactivos hidrolizados de bajo peso molecular.	Elevado consumo energético y la generación de un nuevo efluente fuertemente coloreado (de menor volumen pero más concentrado) que debe ser tratado por pirolisis.
Tratamiento con ozono	La ozonización de baños de tinte textil alcanza elevados niveles de decoloración en cortos tiempos de tratamiento, y en un amplio rango de pH (entre 4 y 12), generando especies incoloras y más biodegradables	Consumo eléctricos muy elevados.
Adsorción	Bajo coste debido al uso de Adsorbentes de origen biológico o naturales es una alternativa.	Este método aún está en etapa de investigación, por lo que no se ha utilizado para tratar grandes volúmenes de agua.
Técnicas electroquímicas	No requiere de la adición de productos químicos (orgánicos o inorgánicos) y no genera residuos o fangos	Implica un excesivo consumo eléctrico.

5.2 Adsorción

La adsorción es el proceso de unión y remoción de ciertas sustancias de una solución, mediante el uso de un adsorbente. Este mecanismo empleado para adsorber contaminante, en el cual, el factor más importante es el tiempo.

La transferencia de un compuesto desde una fase líquida hacia un sitio de adsorción se efectúa en cuatro etapas: la transferencia del compuesto desde el líquido hacia la película cerca al adsorbente sólido (etapa rápida), la transferencia del compuesto a través de la película de líquido cercana de la superficie externa del adsorbente (transferencia de masa externa), la difusión del compuesto al interior de la partícula del adsorbente (difusión intraparticular), y la adsorción propiamente dicha, que es una etapa rápida. La cinética de adsorción está determinada por la etapa más lenta, es decir, la transferencia de masa externa (K_f) y la difusión intragranular superficial (D_s) y/o porosa (D_p). Sin embargo, para la mayor parte de los autores, el efecto de la difusión superficial es mayor al ser comparada con la difusión porosa (Dudamel et al., 2010).

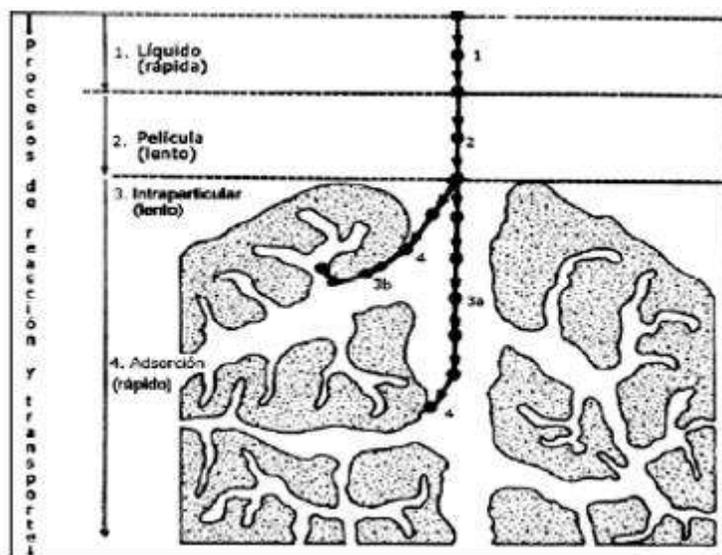


Figura 3. Procesos de transporte en adsorción mediante adsorbentes microporosos (Weber y Smith, 1987).

5.2.1 Mecanismos de adsorción

En el proceso de adsorción se pueden distinguir tres tipos principales: Sorción física, Sorción electrostática, Sorción química. La primera es el resultado de las fuerzas asociadas con interacciones entre las moléculas del soluto con la superficie del adsorbente; se trata de interacciones débiles y que no dependen de la naturaleza química del sorbente y del soluto. La Sorción electrostática: estas fuerzas son más intensas que afectan a las moléculas cargadas. Estas se derivan de las interacciones electrostáticas entre las cargas localizadas. Tienen una tasa de sorción mucho mayor que las asociadas con la sorción física. La Sorción química: en este tipo de sorción los enlaces que se forman entre las moléculas de soluto (adsorbato) y los grupos químicos del adsorbente, tienen todas las características de un verdadero enlace químico. (Barry Crittendenr. 1998).

5.3 Modelos empíricos

5.3.1 Modelo cinético de Lagergren

La cinética de Lagergren es válida para evaluar la adsorción de metales. Esta ecuación de fue la primera ecuación de velocidad para el sistema de adsorción de líquido/sólido basado en la capacidad del sólido; y es una de las ecuaciones más utilizadas, representando la tasa de adsorción para la adsorción de un soluto en una solución líquida (Özer A. et al., 2004). El cual es representado de la siguiente manera [Ec 1]

$$q_t = q_e (1 - e^{-KL t})$$

Donde:

q_e = Es la concentración de colorante removido en el equilibrio por cantidad de adsorbente ($\mu\text{g/g}$).

q_t = Es la concentración de colorante removido en tiempo t por cantidad de adsorbente ($\mu\text{g/g}$)

KL = Es la constante de velocidad en el equilibrio de la adsorción de pseudo primer orden (h^{-1})

t = Tiempo (h).

5.3.2 Modelo cinético de pseudo-segundo orden.

Este modelo supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa. A partir de esta fecha, muchas más investigaciones han reportado un mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos a este modelo, con coeficientes de correlación superiores a los de los otros modelos ensayados (Pinzón y Vera, 2009). En este caso, la ecuación de velocidad de adsorción se expresa como [Ec 2]:

$$q_t = \frac{t}{(1/kq_e^2) + 1/q_e}$$

Teniendo la forma lineal: $t/q_t = 1/kq_e^2 + 1/q_e$

Donde:

q_e = Es la concentración del colorante removido en el equilibrio por la cantidad de adsorbente, ($\mu\text{g/g}$).

q_t = Es la concentración de colorante removido en el tiempo t por cantidad de adsorbente, ($\mu\text{g/g}$).

k = Es la constante de velocidad en el equilibrio de la sorción de pseudo-segundo orden ($\text{g/mg}\cdot\text{h}$)

t = tiempo (h).

5.3.3 Modelo cinético de Elovich.

Este modelo, de aplicación general en procesos de quimisorción, supone que los sitios activos del bioadsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea.

Este modelo ha mostrado resultados satisfactorios en la identificación del mecanismo controlante en procesos de adsorción de un soluto en fase líquida a partir de un sólido adsorbente (Pinzón y Vera, 2009). La expresión matemática que rige el comportamiento de este modelo es la siguiente: [Ec 3].

$$q_t = 1/\beta \ln(1 + \alpha\beta t)$$

Dónde:

q_t = Es la concentración del colorante adsorbido al tiempo t , ($\mu\text{g/g}$)

α = Es la velocidad de sorción inicial, ($\mu\text{g/g}\cdot\text{h}$)

β = Constante de desorción, ($\mu\text{g/mg}$)

t = Tiempo, (h)

5.3.4 Clasificación de isotermas

Las isotermas de adsorción pueden clasificarse en 4 tipos o clases fundamentales de isotermas y diferentes subgrupos Giles et al., 1960. Esta clasificación se basa en la forma inicial de la pendiente de las mismas, mientras que los distintos subgrupos se basan en las posibles formas de la parte superior de la curva (meseta) que describe la isoterma.

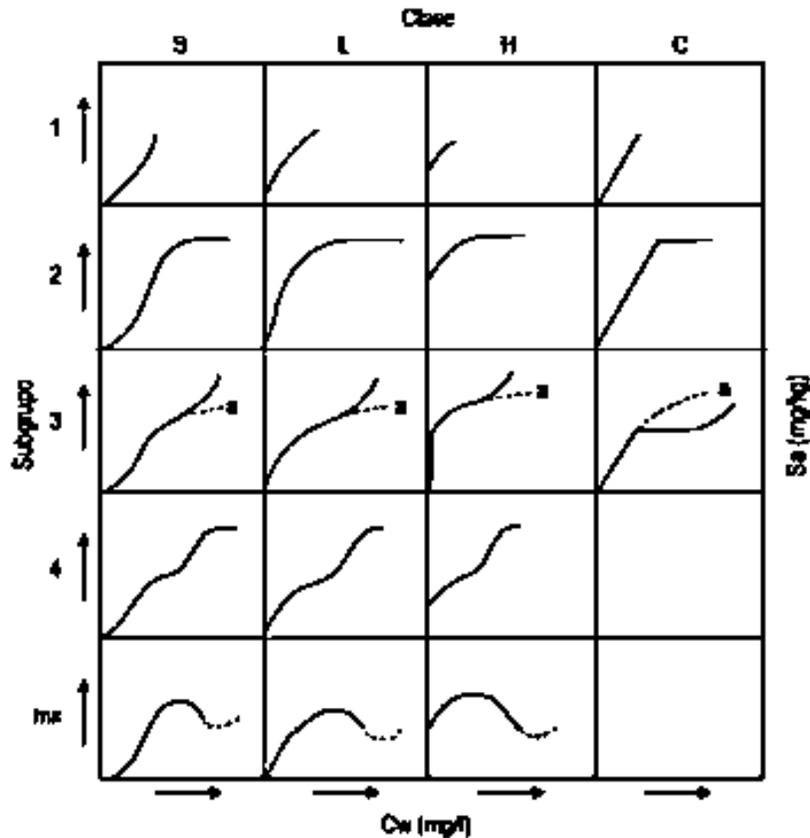


Figura 4. Clasificación de las isotermas y representación de los diferentes subgrupos de isoterma de adsorción (adaptado de Giles et al., 1960).

Isotermas de tipo C o lineales: donde se mantienen en equilibrio la masa del soluto en la solución acuosa y la masa de soluto adsorbida en la matriz sólida, sin que se pueda especificar los mecanismos de adsorción entre el soluto y el adsorbente (Sparks, 1995). La existencia de una isoterma lineal es indicativa de que los sitios de adsorción permanecen constantes, o sea que a medida que se adsorbe el soluto más sitios de adsorción se van creando. Esta isoterma es también indicativo de que el soluto puede entrar a regiones inaccesibles para el solvente.

Giles et al., (1960), plantea que el soluto entra más fácil a la matriz sólida que el solvente. Según este autor normalmente este tipo de isoterma se mantiene constante hasta un determinado valor de concentración en que la curva cambia bruscamente de pendiente y adquiere en su parte superior una meseta completamente horizontal. Existen determinadas condiciones en el medio poroso que favorecen la existencia de isotermas de tipo C: a) existencia de moléculas muy flexibles en el medio poroso debido a diferentes grados de cristalización de los minerales que lo forman (presencia de minerales amorfos, materia orgánica, etc.), b) mayor afinidad del soluto con el sustrato que con el solvente, c) gran poder de penetración del soluto en la matriz debido a sus características fisicoquímicas y d) la existencia de determinadas condiciones en la estructura cristalina de los sólidos que permitan su adsorción.

Isoterma tipo L: los medios con este tipo de isotermas son indicativos de una gran afinidad entre el soluto y el adsorbente para bajas concentraciones, lo cual va decreciendo en la medida que aumenta la concentración. Estas isotermas se caracterizan por una disminución de la pendiente en la medida que se incrementa la concentración del soluto en la solución, debido a una disminución de los sitios de adsorción y termina convirtiéndose en una meseta plana al adsorbente ser cubierto completamente por el soluto. El valor de la masa adsorbida para esta meseta se le considera como la máxima capacidad de adsorción del medio poroso que adsorbe este soluto. En este caso se obtiene que $C_w/C_o = 1$ (C_w es la concentración en el agua al final del proceso de adsorción y C_o es la concentración inicial en la solución), o sea saturación de los sitios de adsorción. Estas isotermas, en compuestos orgánicos; se ha comprobado que las moléculas se disponen de forma plana en la superficie de las partículas sólidas y que ocasionalmente pueden estar en formas verticales (Giles et al., 1960).

Isoterma tipo h: es un caso particular de la isoterma tipo L. Este tipo de isoterma es indicativo de una alta afinidad entre el soluto y el adsorbente. Para bajas concentraciones la masa de soluto en la solución es completa e instantáneamente adsorbida. La parte inicial de la curva que describe esta isoterma es inicialmente completamente vertical pues el soluto de la solución es completamente adsorbido (Giles et al., 1960). En este caso la masa de soluto adsorbida por la matriz sólida es muy grande, normalmente se necesita una gran concentración de soluto en la solución que está en contacto con el medio poroso para poder

saturar los sitios de adsorción. En algunos casos puede tener lugar la formación de complejos y precipitación del soluto en forma de otros minerales (Sparks, 1995).

Isoterma tipo S: este tipo de isothermas es indicativo de que a bajas concentraciones del soluto en la solución acuosa existe poca afinidad entre el soluto y el adsorbente. Esta afinidad se incrementa en la medida que aumenta la concentración de soluto en la solución, hasta un cierto valor de concentración donde se produce una saturación de los sitios de adsorción. Este tipo de isoterma es característico para determinadas condiciones: a) cuando las moléculas del soluto son monofuncionales; b) existencia de una atracción intermolecular moderada, lo que causa la formación de paquetes en forma regular en la superficie del sólido que realiza la adsorción; c) encontrarse una situación de fuerte competencia por los sitios de adsorción entre las moléculas del soluto y las del solvente u de otra especie. Este tipo de curva es característico de compuestos orgánicos

5.3.5 Columna de flujo continuo

En los procesos de biosorción la mayor parte de los estudios que se han realizado son en sistemas discontinuos, sin embargo desde un punto de vista práctico la biosorción en un sistema de columna de lecho fijo representa una mayor ventaja ya que es utilizado para el tratamiento de agua residual a nivel industrial.

El objetivo de las operaciones en columna es reducir la concentración en el efluente para que no exceda un valor predeterminado de ruptura. Las columnas de flujo continuo presentan algunas ventajas respecto a los reactores tipo lote, ya que las velocidades de sorción dependen de la concentración del soluto en la solución a tratar. En este tipo de columnas, una capa determinada de adsorbente se encuentra en contacto continuo con solución “fresca” de adsorbato; consecuentemente, la concentración de la solución en contacto con el sólido es relativamente constante y alta, lo cual da como resultado una capacidad máxima de adsorción del sólido.

El contaminante adsorbido se acumula en la parte superior de la capa fija de adsorbente hasta que la misma cantidad se encuentre en equilibrio con la concentración de contaminante en el influente. En este momento, dicha parte del adsorbente está cargada a su máxima capacidad lo que indica que está agotada. Por debajo de esta zona, se encuentra una segunda zona donde

ocurre la adsorción dinámica, llamada zona de transferencia de masa, y su profundidad depende de varios factores, como del contaminante en cuestión, características del adsorbente y factores hidráulicos, entre otros. Una vez formada, la zona de transferencia de masa se mueve hacia abajo a través de la columna hasta que alcanza el fondo y la concentración de contaminante en el efluente comienza a incrementarse. Una vez que ocurre esto, se produce la “ruptura” del contaminante, que puede apreciarse como un incremento en la concentración del efluente (Cortés Martínez, 2007).

El tiempo o volumen de agua tratada hasta el punto de ruptura disminuye generalmente con: El incremento en el tamaño de partícula, el incremento en la concentración del soluto en el influente, el incremento en el valor de pH en el caso de adsorción de electrolitos débiles, el incremento en el flujo, usualmente expresado como velocidad de carga superficial ($m^3/m^2.h$). y a la disminución de la profundidad del lecho fijo.

Para la operación de este tipo de sistemas se requiere que el agua a tratar se encuentre libre de sólidos suspendidos y sedimentables, ya que pueden ocasionar pérdidas de carga hidráulica excesivas en el sistema. En este sentido, el tamaño de partícula es un factor importante.

5.4 Biosorbentes

El uso de biosorbentes para la eliminación de contaminantes tóxicos o para la recuperación de valiosas fuentes de agua provenientes de aguas residuales, es uno de los desarrollos más recientes en el medio ambiente y la tecnología de bio-recursos. El uso del desecho agrícola como biosorbente es prometedor debido a su abundancia y su bajo costo, además de ser amigable con el medio ambiente (Foo et al., 2011). Comparado con los métodos convencionales incluyen no sólo su bajo costo, sino también su alta eficiencia (Cortázar et al 2014).

5.4.1 El tamarindo como biosorbente (*Tamarindus indica* L. (1753).

El tamarindo es un árbol de tamaño mediano a grande, inerme, perennifolio bajo óptimas condiciones o subcaducifolio, es una especie ampliamente cultivada en la mayoría de las regiones tropicales, clima cálido semiseco. Con altura de 10 a 25 m, diámetro a la altura del pecho de 1 m o más. Copa / Hojas. Copa redondeada, grande, extendida y abierta, con una cobertura de 6 a 10 m. Follaje denso o ralo, plumoso en apariencia y ofreciendo una sombra atractiva. Hojas alternas, paripinnadas, corto pecioladas, de 5 a 15 cm de largo; con (5) 10 a 20 pares de pinnas enteras, oblongas, con la base oblicua y el ápice redondeado, casi sésiles, con longitud fluctuante de 0.3 a 2.5 cm y un ancho de 2 a 8 mm, de color verde pálido. Tronco / Ramas. Tronco corto, derecho y grueso. Ramas ampliamente extendidas, con las ramillas en forma de zigzag (pubescentes cuando jóvenes). Corteza. Externa con tonalidades que van desde grises hasta pardo oscuros (tostado o café). Inflorescencias en racimos cortos y laxos, axilares o terminales, pendulosos, de 5 a 10 cm de largo por 2.2 cm de diámetro, con (5) 8 a 14 flores. Flores zigomórficas, vistosas (los botones, rojos o rosas); cáliz 4-lobulado, blanco amarillento con tonos rojizos; corola con 5 pétalos de diferentes tamaños, 2 reducidos y escamiformes y 3 grandes, oblanceolados, glabros, de color amarillo pálido matizados de naranja o rojo, de 0.5 a 1 cm de largo y unidos a la mitad. El fruto es una vaina indehisciente, oblonga o linear, algo comprimida lateralmente y comúnmente curvada, con una capa externa (epicarpio) pardo delgada, crustácea seca y escamosa (se quiebra irregularmente al secarse), una capa mediana (mesocarpio) pulposa combinada con fibras y una capa coriácea interna (endocarpio) septada entre las semillas, de 1.7 a 15 cm de largo por 2 a 3.5 cm de ancho y 1.5 cm de espesor; conteniendo 1 a 12 semillas. Los frutos persisten en el árbol por varios meses. (CONABIO).

5.4.2 Producción comercial.

Algunos países cuentan con plantaciones comerciales generan alrededor de 250,000 toneladas por año, la India es el país que explota más extensivamente el tamarindo. Los frutos producen 29,880 toneladas de pulpa cada año. Otros países con grandes plantaciones comerciales son: Belice, Brasil y Guatemala. El Tamarindo ha ido cobrando gran importancia

bajo la cobertura del Programa de Forestería Social en Dharmapuri, Tirunelveli y otros distritos, en donde se han establecido cultivos en gran escala. (CONABIO).

En México el uso de tamarindo se destina como fuente de alimento para el ganado y complemento de los ingresos de los productores agropecuarios (producción de dulces), se estima que hay una producción de 38,390.07 toneladas (SIACON, 2010). Orozco (2006) reporta que en los últimos años, el interés del cultivo de tamarindo se ha incrementado, sin embargo, la producción de este decreciendo en el sur del país (Viveros García et al 2016). Por lo que el residuo de este producto es también ha incrementado.

5.5 Biodegradación

Los tratamientos biológicos han demostrado ser muy efectivos para la degradación de colorantes textiles es un método que se ha investigado en los últimos años, para lo cual, se han empleado microorganismos como hongos, algas y bacterias mediante proceso aerobios o anaerobios (Guo et al, 2008) tal es el caso de *Phaerochaete cryosporuim* un hongo perteneciente al grupo de basidiomicetes, especies que tienen la capacidad de degradar la lignina gracias a que sintetizan enzimas de baja especificidad para la degradación, por tal motivo consiguen la degradación de distintos colorantes y sustratos fenólicos, lo cual, se consigue el rompimiento estructura química del colorante (Cardona et al., 2009).

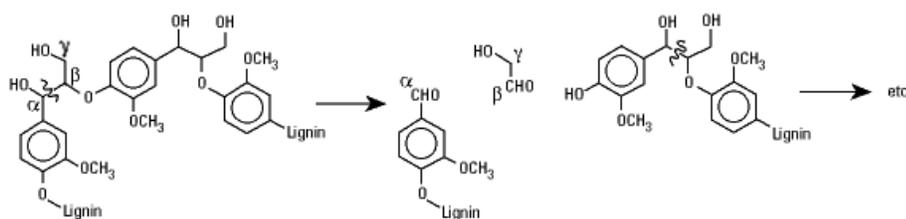


Figura 5. Representación del metabolismo de la lignina.

Se ha documentado que estos hongos además de degradar compuestos como colorantes, se pueden llevar acabo al mismo tiempo un proceso de biosorción en la pared celular del organismo. Por otro lado debido su alta tasa metabólica son capaces de crecer y colonizar

superficies en medios sólidos. Gracias a su sistema enzimático de estos organismos (producción de radicales libres) como son Lacasas, Lignina peroxidasa (LiP) Y Manganese peroxidasa (MnP) hace que sean activas distintos sustratos (Quintero et al 2006). Estos organismos son capaces de degradar varios compuestos xenobióticos como hidrocarburos policíclicos aromáticos, plaguicidas, entre otros.

5.5.1 Descripción de la especie en estudio (*Phaerochaete chrysosporium*).

Es un hongo perteneciente a los Basidiomicetes y a la familia *Corticaceae* es de habito saprofito capaz de descomponer la materia orgánica de la parte leñosa, perteneciente al grupo de hongos de la podredumbre blanca, que participan en el proceso de degradación de las maderas duras, se encuentra principalmente en ramas de madera dura, troncos y astillas de madera en forma de telaraña. El cuerpo fructífero es muy plano y de color blanco a salmón, ampliamente efusivo húmedo, algo unido, con un contorno irregular. A menudo forma un estado conidial clasificado en el género *Chrysosporium*. El sistema de hifas es monomítico, tabicado simple, ramificado, con cristales hialinos y cistidios cilíndricos que varían de 3-9 µm de diámetro. Tiene basidiocarpo liso usualmente menos de 0.25 µm de espesor. Las basidiosporas tienen menos de 8 µm de largo. Cistidias lisas o con gránulos dispersos ocasionales. Cistidios en su mayoría de más de 100 µm de largo. *Phanerochaete chrysosporium* muestra sexualidad homotámica y heterotálico-bipolar. La temperatura de crecimiento óptima es de 36 ° C y puede tolerar temperaturas de hasta 40 ° C. Este hongo es considerado un patógeno para la industria maderera, sin embargo, no se conocen casos en humanos o animales.

Reino:	Fungi
Filo:	<i>Basidiomycota</i>
Clase:	<i>Basidiomycetes</i>
Subclase:	<i>Agaricomycetes</i>
Orden:	<i>Polyporales</i>
Familia:	<i>Phanerochaetaceae</i>
Género:	<i>Phanerochaete</i>
Especie:	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>

Tabla.4.Taxonomía de *Phanerochaete chrysosporium*, tomado de Vallejo-Cuzco, A. G. 2017.

5.5.2 Enzimas lignolíticas

El modo de acción para la degradación de la lignina ocurre mediante la liberación de enzimas extracelulares para romper la compleja estructura tridimensional degradándola hasta componentes menos complejos que puedan ser utilizados por su metabolismo (Sangeeta *et al.* 2011).

El mecanismo principal de biodegradación empleado por este hongo, es el sistema enzimático de degradación de la lignina, compuesto por las enzimas Manganese Peroxidase dependientes de Mn^{+2} (MnP), Ligninoperoxidasas (LiP) y Lacasas (Lac) (Cardona *et al.*, 2009). El mecanismo de degradación sugiere que la despolimerización de la lignina es una reacción donde se generan cantidades de radicales catiónicos que consecuentemente proceden a ejercer la función de sustrato para los LDP's (Kersten *et al.*, 1990; Kirk T., 1987). El proceso de degradación es llevado a cabo por reacciones de escisión. Las enzimas extracelulares liberan radicales libres para iniciar la descomposición espontánea hasta unidades de fenil propano como resultado del metabolismo secundario (Lestan *et al.*, 1993). De manera general, el peróxido de hidrógeno oxida la enzima férrica por dos electrones para dar lugar a un Compuesto I intermedio; el Compuesto I intermedio oxida sustratos aromáticos como el alcohol veratrílico por un electrón generando el Compuesto II, que nuevamente oxida los sustratos aromáticos para devolver la enzima a su estado de reposo. LiP también cataliza la reacción para la escisión de anillos aromáticos no fenólicos en compuestos tipo lignina (Umezawa y Higuchi, 1989, Vallejo-Cuzco A.G. *et al.* 2017)

Se ha detectado que también posee capacidad para degradar otros contaminantes como plaguicidas, hidrocarburos poliaromáticos, PCB, TNT, tetracloruro de carbono, entre otros contaminantes (Sangeeta *et al.* 2011).

Por tal razón *Phanerochaete chrysosporium* se ha utilizado en diferentes industrias por ejemplo la del papel por su capacidad de blanqueo de celulosa, lo cual, reduce la utilización de químicos para este fin.

6 ANTECEDENTES

En México, al igual que en el resto del mundo, la descarga de aguas residuales sin tratamiento ocasiona grados variables de contaminación en los ecosistemas. A pesar de que existe una ley además no existe una normatividad que regule la cantidad de color en los efluentes provenientes de las industrias; principalmente de la industria textil.

Velázquez Fuerte Y. (2015) evaluó la decoloración del colorante azo Azul Directo 71 en solución acuosa por el proceso Fenton Así como también se valoró la toxicidad del colorante sobre *Artemia franciscana*, obteniendo porcentajes de decoloración cercanos 100% y toxicidad de 0% de mortalidad para el colorante.

S. Boumaza *et al* (2014). Investigaron la fotodegradación del colorante Azul directo 71 en el sistema *p*- CuFeO₂ / *n*- ZnO bajo luz visible. Además de parámetros como el tiempo de irradiación, el pH y la concentración inicial del colorante. Encontrando una mineralización del colorante confirmada por Carbono Orgánico Total (TOC) a un pH natural. En este sistema los rendimientos de mineralización de Azul directo 71 es de 56% después de 60 min de iluminación y aumentan hasta 87% después de 210 min. . Proponiendo un mecanismo de degradación fotocatalítica para explicar la alta actividad bajo luz visible.

Maleki *et al*. (2015). realizó una investigación acerca de la decoloración en solución acuosa de Azul Directo 71 usando el proceso UV/H₂O₂/Nano-SiO₂. Obtenido el mejor porcentaje de decoloración de 99.03% a los 16 minutos de radiación.

Y. Bulut *et al*. (2007) se evaluó la remoción de azul directo 71 de solución acuosa mediante la utilización de cascarilla de trigo. Encontraron que el proceso de adsorción alcanzó el equilibrio en 36 h. La eliminación del colorante disminuyó con el aumento de la dosis de adsorbente y también aumentó con el aumento del tiempo de contacto, la temperatura, en la concentración de la solución. El valor óptimo del pH para la adsorción del colorante se

determinó entre 6 y 8. Por lo que proponen la utilización de cascara de trigo como una alternativa de bajo costo en la eliminación de colorantes.

N. Ertugay, & F.N. Acar (2013). Investigaron la degradación del colorante azul directo 71 por el proceso de oxidación de Fenton. Encontraron que las condiciones óptimas para la decoloración y la eliminación de AD71 se determinó con $\text{pH} = 3,0$, $\text{Fe}^{2+} = 3 \text{ mg L}^{-1}$ y $\text{H}_2\text{O}_2 = 125 \text{ mg L}^{-1}$. Bajo las condiciones óptimas se alcanzó un porcentaje de remoción del 94%. Por lo que la eliminación dependía fuertemente del pH inicial, la concentración inicial de reactivos de Fenton, la concentración inicial de AD71 y la temperatura de reacción. Además, el aumento de la temperatura de reacción de 20 a 60 ° C mostró un efecto positivo sobre la eficiencia de decoloración de AD71. Concluyendo que esta técnica puede ser eficaz para tratar el agua contaminada con este colorante.

Wawrzkievicz Monika (2014). Trabajo la eliminación del colorante AD71 mediante resinas de intercambio iónico para la eliminación del colorante de soluciones acuosas. La cantidad del colorante AD71 retenido por Amberlite IRA 958 se encontró que era dependiente de la concentración de colorante inicial y el tiempo de contacto. El pH y la concentración de NaCl y Na₂ SO₄ tensioactivo aniónico (SDS) y no influyeron en el rendimiento de resina de intercambio aniónico. Los resultados obtenidos en la purificación de aguas residuales crudas confirmaron que Amberlite IRA 958 puede ser un adsorbente prometedor para la eliminación de tintes textiles de aguas residuales de diferentes tipos.

Por otro lado, se han desarrollado varios estudios de remoción de distintos colorantes mediante la utilización del hongo *Phanerochaete chrysosporium* con diferentes métodos, los cuales, son presentados a continuación algunos ejemplos.

Nigam y cols. (2000) utilizaron cepas de *P. chrysosporium* y *T. versicolor* para evaluar la degradación de colorantes tipo azo de uso industrial que habían sido previamente adsorbidos con residuos agrícolas.

Kannan Pakshirajan & Sumeet Kheria (2012). Analizaron la decoloración de un efluente textil utilizando *Phanerochaete chrysosporium* mediante un reactor de contacto biológico rotativo con glucosa y melaza, obteniendo resultados que demostraron que estas aguas residuales podían descolorarse hasta un grado de más del 64% cuando se diluyeron en medios que contenían glucosa; Y obtuvieron una eficiencia de decoloración máxima del 83% con una concentración de glucosa de 10 g /L. Concluyendo que las actividades enzimáticas de la peroxidasa de manganeso (MnP) y la lignina peroxidasa (LiP) por el hongo, desempeñan un papel importante en la decoloración de las aguas residuales.

Miranda *et al.* (2013). Investigaron la biodegradación de efluentes textiles por hongos filamentosos como *Phanerochaete chrysosporium* y *Curvularia lunata* por medio de biorreactores estáticos en condiciones aireadas y no aireadas. Realizando análisis espectrofotométricos, HPLC/UV y LC-MS/MS para confirmar, respectivamente, la decoloración, la biodegradación y la identidad de los compuestos en el efluente. Los ensayos enzimáticos revelaron una mayor producción de enzimas como la lacasa (Lac), lignina peroxidasa (LiP) entre otras por *P. chrysosporium* en el biorreactor aireado. Aunque ambas cepas fueron eficientes en la decoloración completa del efluente después de diez días. Concluyendo que estos sistemas son eficaces para el tratamiento fúngico eficiente del efluente textil.

7 CAPITULO I

ADSORCIÓN DE AD71 UTILIZANDO CÁSCARA DE TAMARINDO

Resumen

La contaminación por la industria textil ha incrementado en los últimos años, debido a que estas industrias han optado por utilizar colorantes sintéticos para teñir sus productos, causando alteraciones en los ecosistemas y salud humana. En este trabajo se estudió la remoción del colorante azul directo 71 (AD71) por el proceso de biosorción mediante cáscara de tamarindo como biosorbente mediante un sistema de lotes, evaluando i) parámetros cinéticos ii) isotérmicos iii) termodinámicos. Así mismo, se caracterizó el biosorbente mediante la técnica de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Los resultados experimentales de las cinéticas de biosorción se ajustaron a modelos matemáticos obteniendo que el modelo matemático que mejor describe la cinética de remoción de AD71 es el modelo de Elovich, lo cual indica que el proceso es de tipo químico o mediante una quimisorción en un tiempo de equilibrio de 120 minutos. Por otro lado se encontró que a pH ácidos entre 3 y 4 incrementa el porcentaje de remoción. En cuanto a las isotermas de biosorción estas se ajustaron a diferentes modelos empíricos para explicar el comportamiento del sistema; se encontró que los modelos de Freundlich (F) y Langmuir-Freundlich (L-F) describen adecuadamente el proceso, lo cual sugiere que la biosorción es un fenómeno de superficie de manera heterogénea con varios sitios y energías de adsorción disponibles, lo cual se relaciona con los grupos funcionales involucrados en la remoción. Por su parte el análisis MEB indicó que el biosorbente antes del proceso está constituido principalmente por C, O, N y Ca entre otros elementos, mientras que después del proceso de biosorción se detectó S y Na elementos constituyentes de AD71. En cuanto a la morfología superficial se encontró que es de superficie rugosa y porosidad en las paredes, lo cual es óptimo para el proceso de biosorción.

7.1 INTRODUCCIÓN

La contaminación por las industrias ha incrementado en los últimos años, particularmente la industria textil, las cuales han optado por usar colorantes sintéticos debido a su alta afinidad para teñir los productos por lo que las aguas resultantes contienen mezclas de varios colorantes y compuestos nocivos. Los problemas que generan estas aguas son diversos, entre los cuales destacan problemas de salud tales como el toxicidad en humanos, pueden ocurrir reacciones de sensibilidad que pueden ocasionar reacciones alérgicas, como dermatitis, además la inhalación o la ingestión de tintes puede causar náuseas y vómitos así como daños, como disfunción del riñón, hígado sistema reproductor y nervioso central. (Solís et al., 2012; Mustafá y Col., 2014. En cuanto a los problemas ambientales se destacan: la disminución de fotosíntesis y oxígeno debido a la turbidez, bioacumulación en red trófica acuática con efectos mutagénicos y carcinógenos para la vida acuática (Fasoli & Álvarez 2008; Cortázar-Martínez 2012; Boumaza, S 2014. Los colorantes se clasifican en ácidos, básicos, dispersos, azo, diazo, basados en antroquinonas y complejos metálicos. El colorante Azul Directo 71 (AD71) utilizado en este estudio, es un colorante triazoico de naturaleza aniónica utilizado normalmente para el teñido de jeans entre otras fibras, lo cual lo convierte en un compuesto recalcitrante para su eliminación de las aguas residuales por lo que su eliminación es importante para el ambiente y la vida acuática (Reyes, 2013). Existen diferentes métodos de tratamiento para la eliminación, de colorantes como son: coagulación, floculación, ósmosis inversa, intercambio iónico, filtración y procesos de membrana, oxidación biológica etc. Sin embargo; estos métodos presentan desventajas como eliminación incompleta, costos de operación y energía elevados así como generación de subproductos tóxicos o difíciles de eliminar. Actualmente las investigaciones se centran en utilizar tecnologías simples y novedosas usando recursos de fácil obtención y de bajo costo (Solís et al., 2013). La biosorción ha mostrado ser una alternativa eficiente y económica para la eliminación de colorantes entre otros contaminantes mediante la utilización de biomásas específicas generalmente residuos agrícolas como biosorbentes, mediante enlace físico o químico (Cortázar et al., 2012). Algunos de los biosorbentes utilizados se encuentran cáscara de frijol, naranja y arroz, hojas de abeto y aserrín entre otros. Los cuales están compuestos por polisacáridos y proteínas que tienen varios grupos funcionales como carboxilo, hidroxilo y fosfatos por lo que la biosorción de los colorantes se asocia a estos grupos funcionales. La

cáscara de tamarindo (CT) es un residuo lignocelulosico que proviene de la industria productora de dulces por lo tanto es un residuo abundante y fácil de obtener por lo que se ha elegido para llevar a cabo este estudio. La cáscara de tamarindo ha sido poco evaluado como biosorbente en la remoción de otros contaminantes siendo eficiente por lo que el objetivo de este trabajo fue evaluar la remoción del colorante AD71 de disoluciones acuosas utilizando cáscara de tamarindo natural como biosorbentes en sistemas tipo lote, obteniendo los parámetros cinéticos de equilibrio así como determinar la influencia de la temperatura y pH en los procesos de adsorción.

7.2 MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se describe la metodología utilizada para los procesos de biosorción utilizando la cáscara de tamarindo como biosorbente y su caracterización química y superficial.

7.2.1 Obtención del biosorbente.

Para la obtención de la cáscara de tamarindo, se visitaron fábricas productoras de dulces de la ciudad de Morelia, en las cuales son consideradas como desecho de la producción. La cáscara de tamarindo se trituro mediante una licuadora convencional y se tamizo hasta alcanzar un tamaño de partícula de 500 micras y 1mm, se lavó varias veces con agua corriente hasta eliminar totalmente cualquier residuo de pulpa y finalmente con agua desionizada, se secó a 60°C por 72 horas en una estufa SHEL LAB (Aguilar-Ávila, 2010). Posteriormente se guardó en un desecador para ser utilizado en los experimentos posteriores.

7.2.2 Experimentos de adsorción

Se realizaron experimentos de contacto tipo lote con las cáscaras de tamarindo y la solución del colorante a diferentes tiempos y concentraciones, esto con el fin de determinar la influencia que tiene la concentración en el proceso de biosorción, así como los parámetros de equilibrio.

7.2.3 Cinética de adsorción

Se llevaron a cabo por experimentos tipo lote con 0.1 g de biosorbente (cáscara) y una solución de 10 ml con una concentración del colorante de 10 mg/L, a diferentes tiempos de contacto 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 240, 300, 360, 420, 480 minutos (8 horas) a una velocidad de agitación de 100 rpm y una temperatura de 25 °C hasta alcanzar el equilibrio. Los experimentos se realizaron por triplicado para determinar la desviación y su reproductibilidad.

7.2.4 Dosis óptima de biosorbente

Para determinar la dosis optima de biosorbente, se realizaron experimentos de contacto, de igual manera por triplicado con el mismo propósito que en la cinética de adsorción. Para ello

se prepararon muestras de biosorbente con diferentes pesos (0.1 hasta 1 gr.) y se les adiciono 10 ml de una solución con el colorante a una concentración de 10mg/L, y con ello determinar la dosis óptima de biosorbente a la cual se tiene mayor remoción del mismo.

7.2.5 Influencia de temperatura y pH

Elaborar por experimentos tipo lote con una solución de colorante 10 mg/L a distintos valores de pH (2-8) en las mismas condiciones de temperatura (25 °C) y agitación de 100 rpm hasta alcanzar el equilibrio.

7.2.6 Isotermas de adsorción

Evaluar en un intervalo de concentraciones (10-1000 mg/L) de solución con el colorante azul directo 71, a una temperatura de 25 °C, utilizando la dosis de biosorbente óptima y el pH óptimo obtenidos en experimentos tipo lote.

7.3 Biosorción en columna empacada con CT

Una vez realizados los experimentos de adsorción tipo lote, se llevaron a cabo pruebas en columna a escala laboratorio, empacadas utilizando cáscara de tamarindo como biosorbente o lecho. Se conectó un reservorio de solución con el colorante AD71 a la columna empacada con la cáscara mediante un flujo descendente se hizo pasar a través de ellas solución de AD71 con una concentración de 10 mg/L a pH inicial de 7 (que se origina al preparar la solución) y temperatura de 35° C utilizando un calentador de pecera convencional. Las columna utilizada fue de tubos PET acondicionados con un diámetro interno de 4cm y 15 cm de altura, los extremos de cada tubo fueron acondicionados con un cabezal que tiene una entrada para conectar una manguera y poder alimentar la columna, y en la parte posterior se tomaron las muestras Las columnas se empacaron cuidadosamente con la cáscara de tamarindo de tamaño de partícula de 500 micras y 1 mm, añadiendo pequeñas cantidades del material y agitando ligeramente la columna para permitir el acomodamiento de los granos dentro de ella, Cooney

(1999), sugiere que la proporción entre el diámetro de la columna y el diámetro de la partícula debe ser del orden de 20 o mayor. Por tal motivo se utilizó una altura de lecho de 15 cm.

El flujo de entrada a la columna fue de 1mL/min para el experimento, mientras que para la toma de muestras se llevó acabo del siguiente modo, para la primera hora de operación se tomaron muestras cada cinco minutos a partir de la segunda hora cada 20 minutos hasta completar 3 horas de operación de las columnas y para poder determinar la curva de ruptura, tomando como concentración máxima de salida del 50 % de la concentración inicial.

7.4 Caracterización del biosorbente

7.4.1 Microscopía electrónica de barrido.

El análisis se llevó a cabo mediante un microscopio de barrido de alto vacío (MEB) para determinar la morfología superficial (únicamente para el material biosorbente) y los posibles sitios de unión en poros y microporos, para conocer los elementos presentes en la estructura del material.

7.4.2 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Se utilizó para determinar los principales grupos funcionales en el material biosorbente, antes y después de su retención de adsorbatos (colorante); con el propósito de determinar los grupos funcionales involucrados en la retención del anión (Marín-Rangel, 2011; Martín-Lara, 2008).

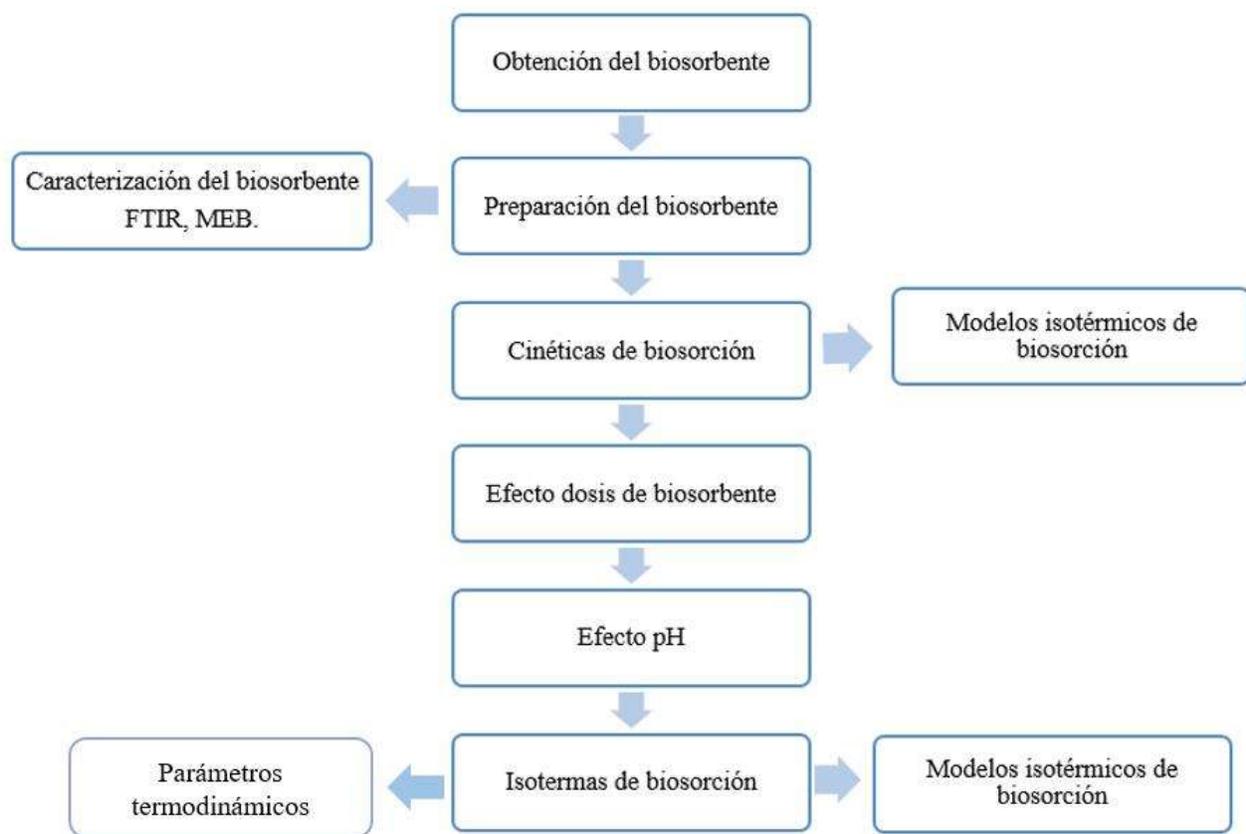


Figura 6. Diagrama de experimentación para el proceso de biosorción.

7.5 RESULTADOS Y DISCUSION

7.5.1 Cinética de biosorción

En la figura 7 se muestran los resultados obtenidos de la cinética de biosorción muestran el contacto de la cáscara de tamarindo con el colorante a una concentración de 10 mg/L a una temperatura de 25 °C. a diferentes tiempos de contacto a una velocidad de agitación de 100 rpm figura 7.

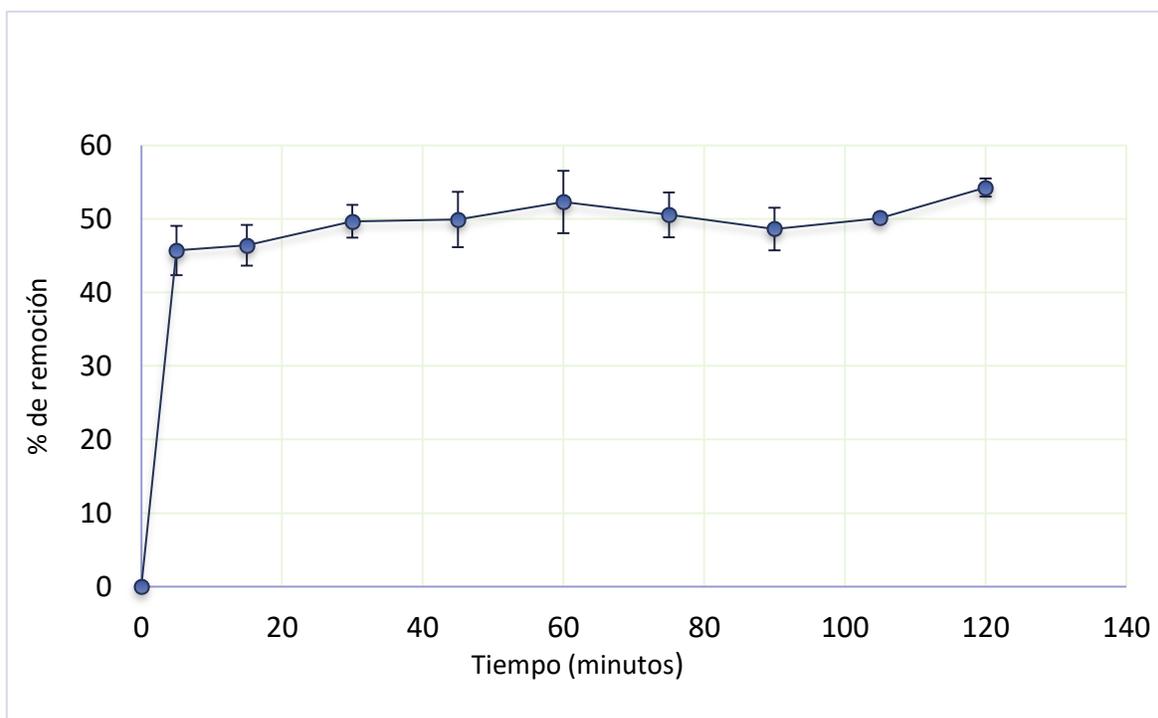


Figura 7. Cinética de biosorción del colorante AD71 con diferentes tiempos de contacto.

En la figura anterior se muestra de manera que aumenta el tiempo de contacto del colorante con la cáscara, aumenta el porcentaje de remoción del mismo. Alcanzando un tiempo de equilibrio a los 120 min con un porcentaje de remoción del 54%. El proceso de biosorción ocurre en dos etapas, una inicial que es rápida durante los primeros 60 minutos, seguido de una segunda etapa más lenta. En los primeros 60 minutos se alcanza un incremento notable en el porcentaje de remoción, sugiriendo que puede ser debido a que inicialmente hay un mayor número de sitios disponibles, los cuales van disminuyendo a medida que aumenta el tiempo hasta alcanzar el equilibrio y finalmente llegar a una saturación.

7.5.2 Ajuste de modelos que describen la cinética del proceso de biosorción

Mediante la cinética de biosorción se puede conocer la velocidad y el tiempo en el que los contaminantes son retirados de un medio acuoso. Esto con el propósito de determinar y conocer el mecanismo que controla el proceso (King et al., 2007).

Para poder identificar el modelo cinético que mejor describe el proceso de biosorción se ha utilizado los siguientes modelos: pseudoprimer-orden (Lagergren), Elovich y pseudo-segundo orden, mediante un análisis de regresión no lineal, utilizando el programa STATISTICA 7.0. Estos resultados se muestran en la figura 8.

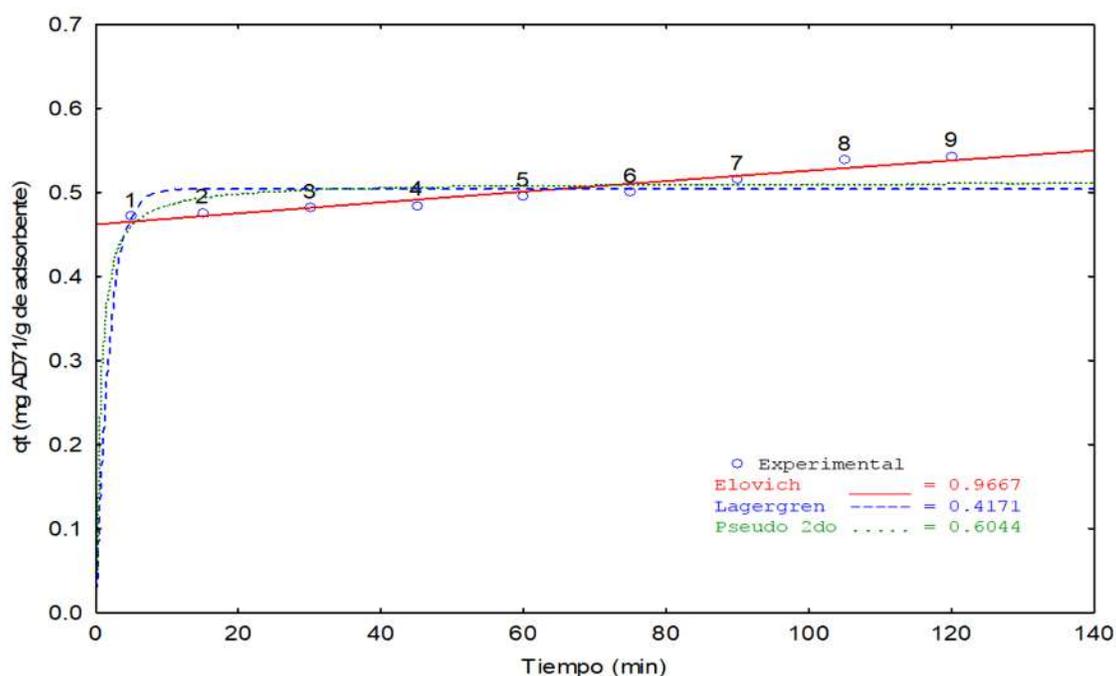


Figura 8. Modelos cinéticos para biosorción del colorante AD71 mediante la cáscara de tamarindo.

A pesar de no encontrarse estudios donde se reporte un ajuste de datos experimentales de procesos de adsorción de colorantes sobre materiales bioadsorbentes al Modelo Cinético de Elovich, este fue el modelo que mejor se ajustó, con un coeficiente de correlación de 0.9667. Este modelo indica que el proceso que ocurre durante la remoción del colorante, está controlado por reacción química y no por difusión intraparticular, ya que este último proceso ocurre mejor para los colorantes catiónicos y AD71 es aniónico (carga negativa).

7.5.3 Dosis de Biosorbente

De acuerdo al tiempo de equilibrio obtenido en la cinética de biosorción se realizó la prueba de determinación de la dosis de biosorbente óptimo y posteriormente aplicarlo en los experimentos siguientes. Figura 9.

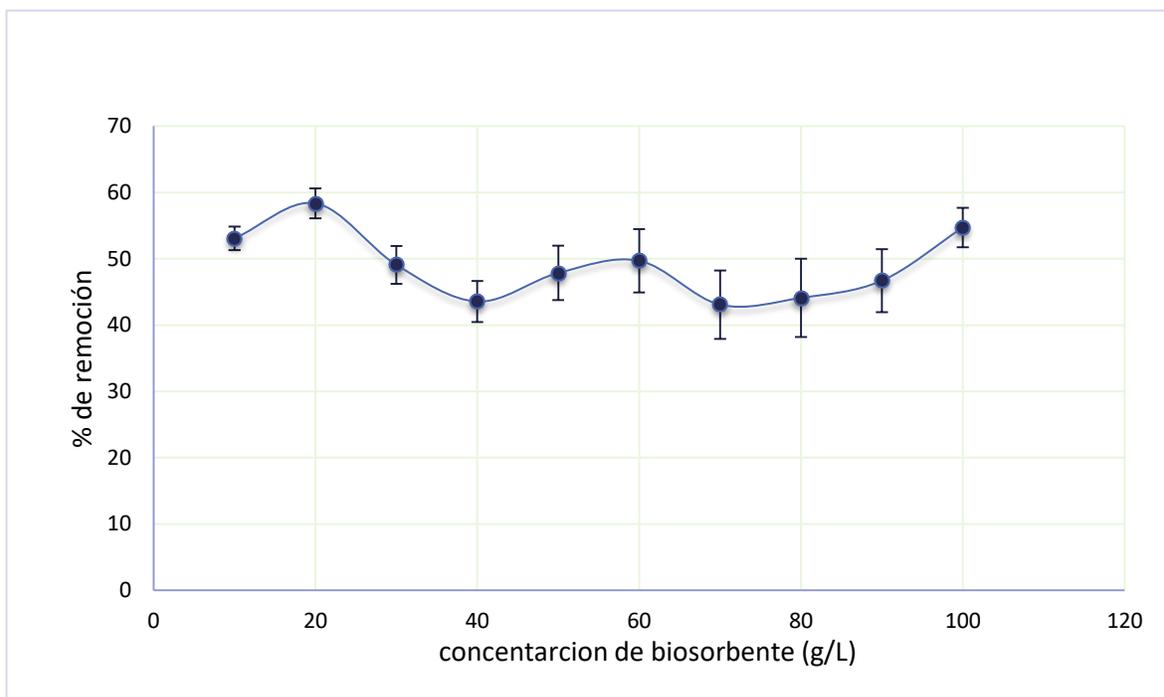


Figura 9. Cinética de biosorción de AD71 a dosis variables de biosorbente.

La figura 9. Muestra el rango de dosis con mejores remociones del AD71 y su desviación estándar para cada dosis. Se observa que a las diferentes dosis no hay un porcentaje de remoción notoria, excepto a la dosis de 20 g/L es la cantidad de biosorbente con la que se obtiene mayor remoción (58 %), ya que las concentraciones entre este punto y la concentración de 100g/L varían disminuyendo el porcentaje de remoción. acuerdo con estos resultados, se puede inferir que la dosis de 20 g/L es la dosis óptima de remoción. Se esperaría que a dosis mayores el porcentaje de remoción incrementa, debido a que a mayor dosis de biosorbente provee una mayor cantidad de sitios activos. Sin embargo puede ocurrir que a dosis mayores el material se una y forme aglomerados que impide que esos sitios activos dentro y en la superficie del material sean ocupados (Ruiz-Mora M. 2018).

7.5.4 Influencia de pH en la Biosorción.

El pH influye de manera directa en la química superficial de un biosorbente ya que la disponibilidad de los sitios libres depende del pH. Cuando los grupos de unión del material son débilmente ácidos o básicos. El efecto del pH de la solución sobre la remoción de AD71 con cáscara de tamarindo, en un rango de pH de 3 a 9, se muestra en la Figura 10.

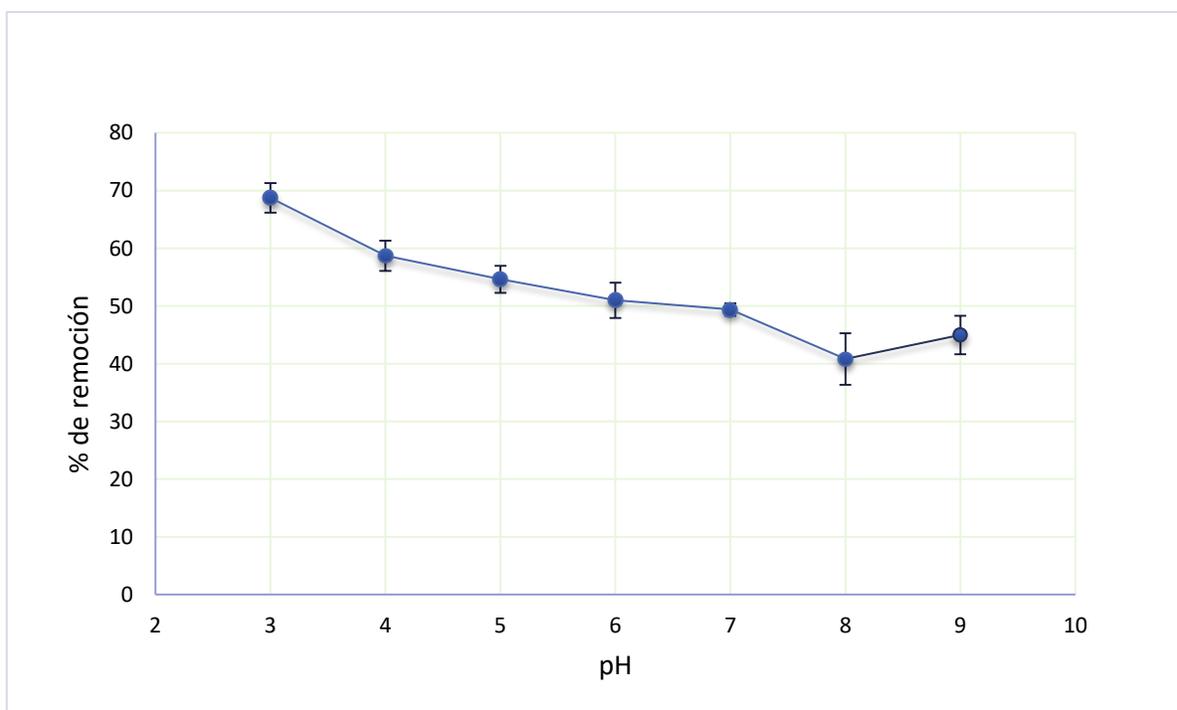


Figura 10. Efecto del pH sobre la biosorción del colorante con cascara de tamarindo.

En la figura 10. Se muestra los porcentajes de remoción a diferentes pH, los cuales van de 3-9 presentado mayor remoción a pH ácidos mientras que a pH básicos disminuye el porcentaje de remoción.

Los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en los medios básicos; mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. De esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del sorbente (Martin, 2008). Se observó una remoción de 68.74% en condiciones ligeramente acidas, esto se atribuye a la concentración de iones H^+ cuando se modificó para bajar el pH, las cargas negativas de la superficie del adsorbente se neutralizaron. Por otro lado a medida de que el

pH de la solución aumenta el porcentaje de remoción disminuye, lo cual se tribuye a las fuerzas de repulsión de la carga negativa de la solución del colorante al ser aniónico y la carga superficial negativa del sorbente, los grupos $-\text{COOH}$ y OH . Por lo que la biosorción se ve afectado por la afinidad de iones H^+ e OH^- en los sitios de adsorción. Al acidificar la solución la concentración de iones H^+ aumentó, las cargas negativas de la superficie del adsorbente se neutralizaron, reduciendo la difusión de iones del colorante cargados negativamente y da lugar a una superficie más activa para la adsorción (Ruiz-Mora M. 2018).

7.5.5 Isotermas de Biosorción.

Las isotermas de biosorción del colorante AD71 con cáscara de tamarindo se presentan en la Figura 11. Donde q_e es la concentración de AD71 retenido en el biosorbente (mg/g); C_e se expresa como la concentración del soluto en equilibrio (mg/L). Obtenidos directamente de los procesos tipo lote.

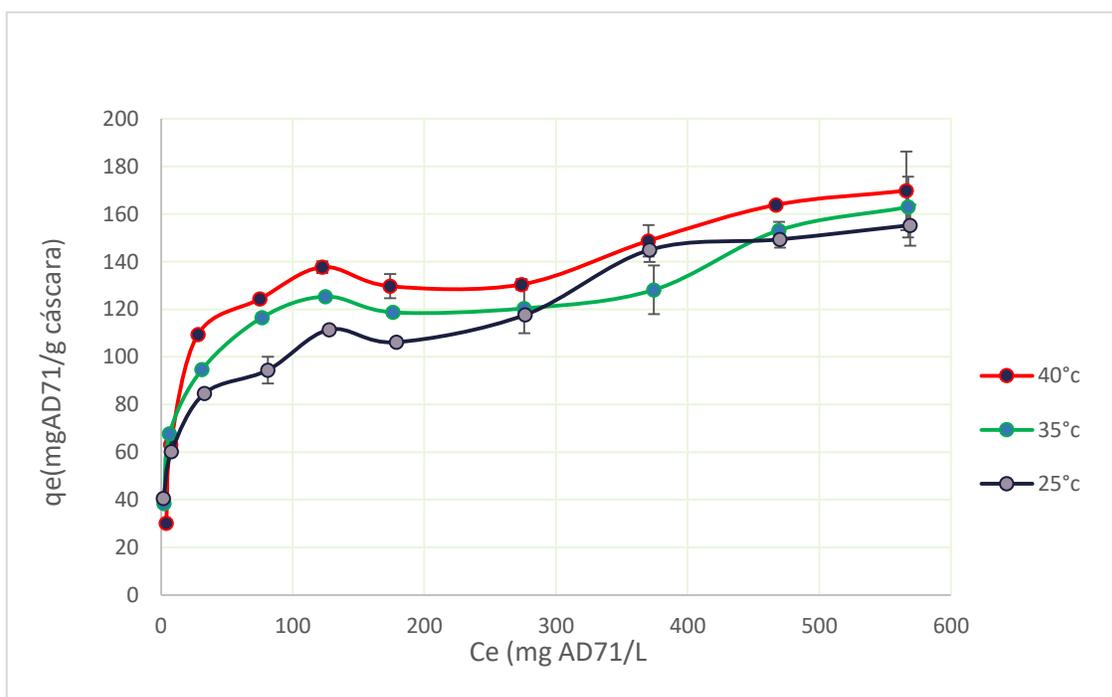


Figura 11. Capacidad de biosorción de AD 71 con cáscara de tamarindo a diferentes temperaturas y concentración de AD71.

La interacción química entre los iones de AD 71 y de los centros de la superficie puede aumentar a medida que la temperatura de la solución crece, ya que las interacciones electrostáticas pueden contribuir (Valencia-Leal S. 2017). Algunos autores señalan que al aumentar la temperatura, la velocidad de difusión de las moléculas de adsorbato aumenta a través de las capas límite externas y los poros internos de las partículas adsorbentes (Geethamani et al., 2013). De tal manera el aumento en de remoción con temperatura elevadas sugiere que el proceso está cinéticamente controlado por un proceso endotérmico. Sin embargo para su aplicación se sugiere esperar un enfriamiento del agua tratada para no provocar daños a la flora y fauna acuática. Por otro lado la forma de las isothermas indica en forma de S, es característico de adsorbentes mesoporosos con varias energías de activación El comportamiento consiste en formar una monocapa que deja muchos huecos, seguido de la formación de multicapas que terminan por saturarse de adsorbato conforme aumenta el tiempo hasta alcanzar la condensación capilar o aparición del ciclo de histéresis (proceso de llenado de los mesoporos) (Weber, W 1987). Este comportamiento justifica un adsorbente rugoso lo cual se comprobó con las micrografías de MEB.

7.5.5.1 Ajuste de modelos que describen la cinética del proceso de biosorción

El estudio de la cinética de biosorción permite determinar la velocidad a la que los contaminantes son retirados del medio acuoso. Sirve de base para conocer el mecanismo que controla el proceso y es fundamental para seleccionar las condiciones óptimas de operación en el diseño para el tratamiento de efluentes (Ho et al., 2001; King et al., 2007). Con los datos obtenidos las isotermas, se hizo un ajuste a diferentes modelos matemáticos como son: Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich para describir el equilibrio de biosorción. En la Figura 12. Se presenta el gráfico ajustada a los modelos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich una temperatura de 25 °C. El modelo que mejor se ajusta son Freundlich y Langmuir-Freundlich, siendo este último un factor de correlación de $R= 0.977$.

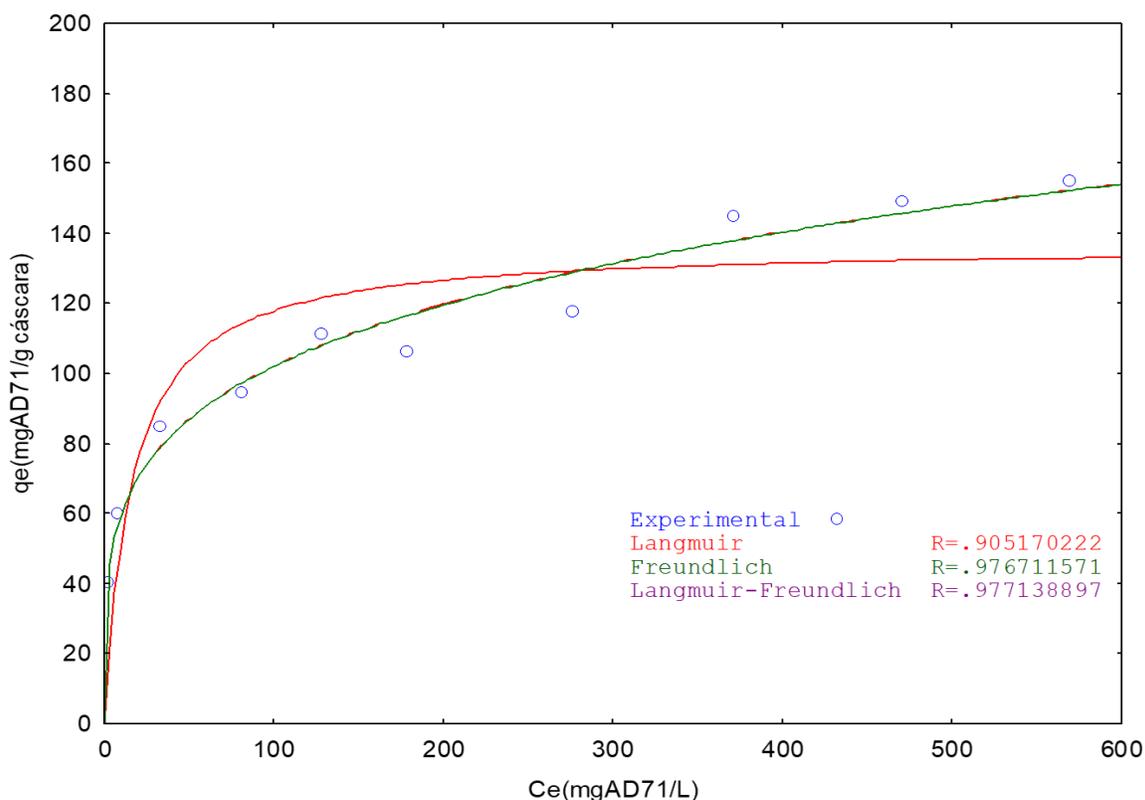


Figura 12. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de AD71 con cáscara de tamarindo a temperatura de 25 °C.

Lo cual, indica que el biosorbente presenta una superficie con sitios heterogéneos en los cuales se lleva a cabo el proceso de biosorción.

En la Figura 13. Se muestran la isoterma a temperatura de 35°C ajustado a los 3 modelos matemáticos que describen el proceso de biosorción. Donde el modelo que mejor se ajustó nuevamente fue el de Langmuir-Freundlich con un coeficiente de correlación de $R=0.9564$.

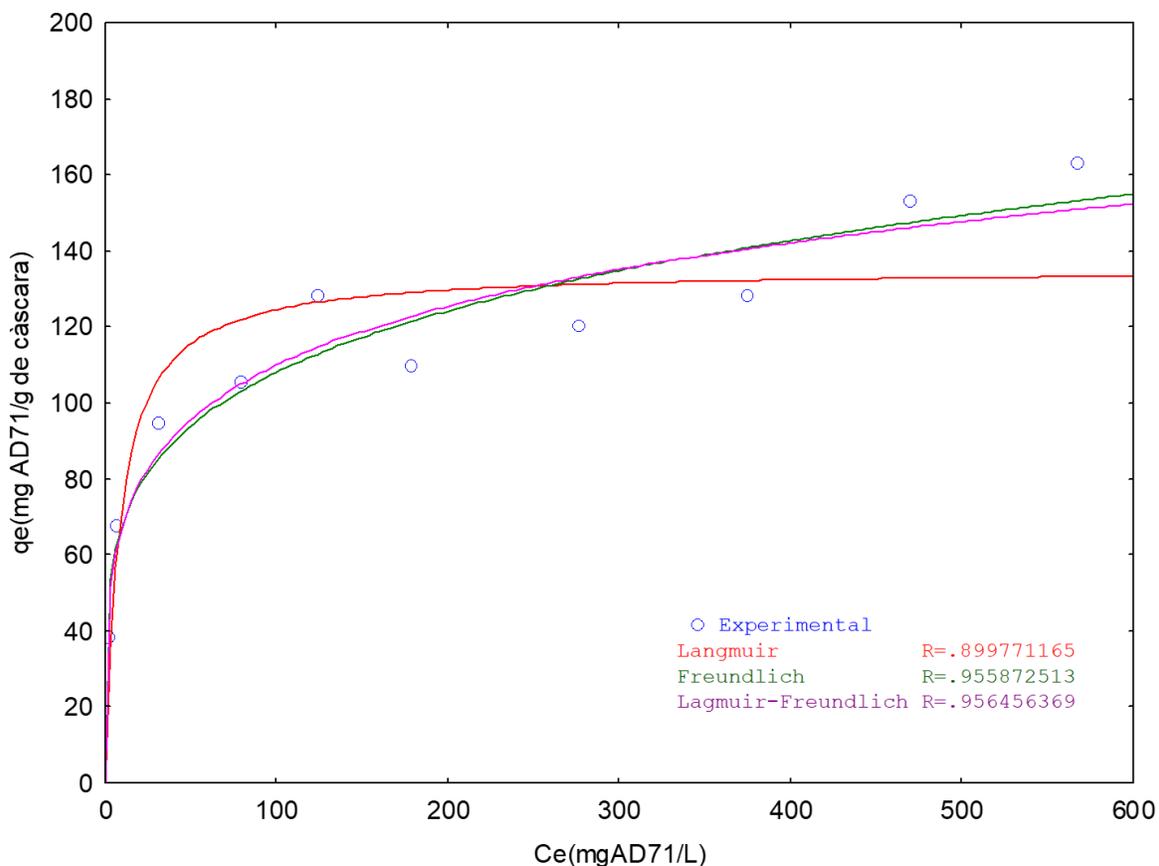


Figura 13. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de AD71 con cáscara de tamarindo a temperatura de 35 °C.

Se muestra los datos de la isoterma de biosorción a una temperatura de 40°C. Se observa que los ajustes de los datos en los tres modelos isotérmicos disminuye en el valor de R, lo cual indica que no hay una correlación significativa, siendo el modelo de Langmuir-Freundlich el que mejor factor de correlación presentó con un valor de $R=0.9564$ lo que nos indica que el biosorbente presenta una biosorción heterogénea, es decir la formación de multicapas.

El la Figura 14. Se presenta el gráfico ajustada a los modelos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich una temperatura de 40 °C. Por lo que el modelo que mejor se ajusta es son Freundlich y Langmuir-Freundlich, siendo este último un factor de correlación de $R=0.9252$.

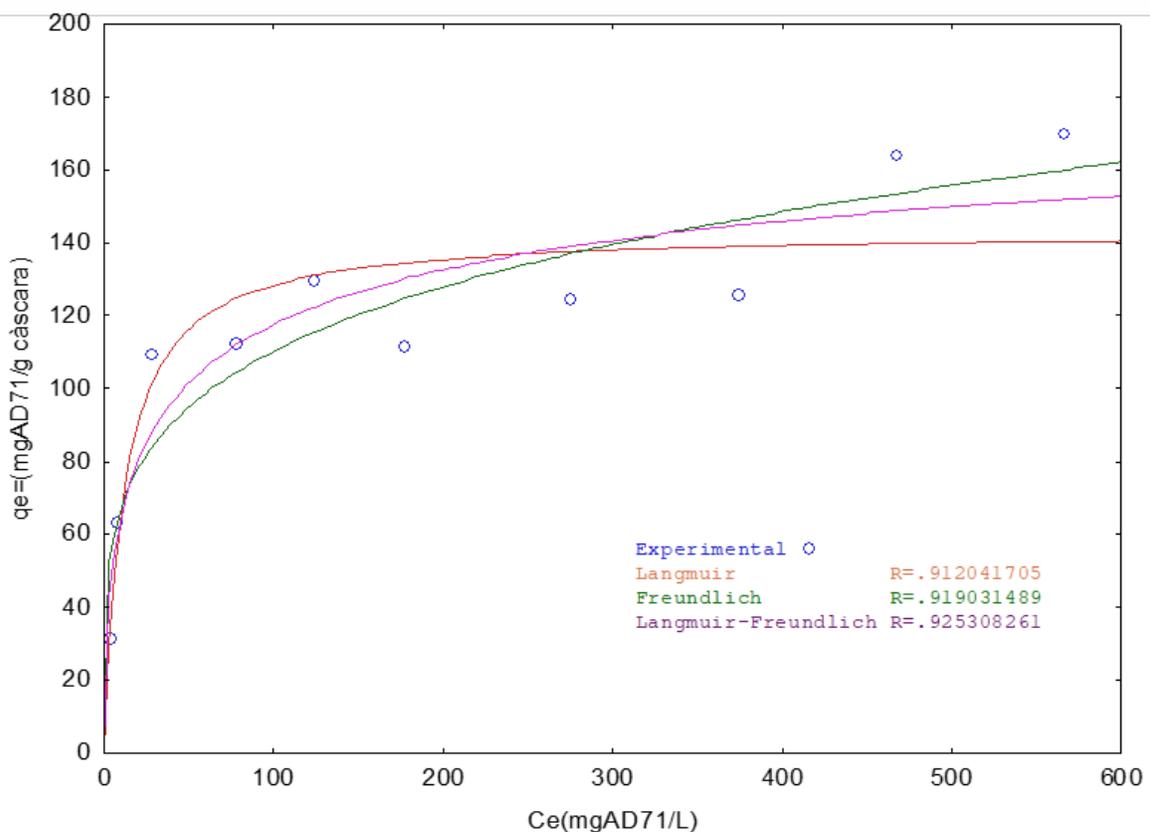


Figura 14. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de AD71 con cáscara de tamarindo a temperatura de 40 °C.

La figura anterior se muestra que los ajustes de los datos en los tres modelos isotérmicos disminuye en el valor de R, lo cual indica que no hay una correlación significativa, siendo el modelo de Langmuir-Freundlich el que mejor factor de correlación presento con un valor de $R=0.9252$. Para las tres temperaturas, es difícil establecer cuál de los dos modelos Freundlich y Langmuir-Freundlich es el que mejor describe el proceso ya que ambos ajustan bien los datos experimentales. Cortez-Martínez Raúl (2007) menciona que se debe seleccionar un modelo que no solamente ajuste matemáticamente los datos experimentales de la cinética sino que también tome en cuenta la difusión intraparticular y la difusión en la película externa

para describir el proceso de cinética en todo el intervalo de tiempo estudiado. Sin embargo; en este caso ambos indican en general que el biosorbente presenta una biosorción heterogénea, es decir la formación de multicapas aunque en este modelo con varios sitios activos para la unión del adsorbato

Tabla 5. Parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción.

Temperatura °c	Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freundlich			
	Q _o (mg/g)	B(L/mg)	R	K _F	N	R	KL	aL	N	R
25	135.0262	0.1107	.9051	42.1049	4.9160	.9767	42.8000	0.000013	0.2418	.9771
35	135.0366	0.1199	.8997	42.9998	4.9938	.9558	44.0417	0.000251	0.2676	.9564
40	143.3031	0.0863	.9190	40.9926	4.6547	.9190	32.4250	0.023187	0.4783	.9253

Tabla 6. Resultados de algunos estudios de remoción de colorantes, utilizando diferentes tipos de biosorbentes y condiciones experimentales.

Biosorbente	Condiciones Experimentales	Colorante	Q _{e max} (Mg G-1)	Referencia
Cáscara De Cacahuete	50 °C, Ph 3.6	Azul De Metileno	161.30	Ozer, Et Al., 2007
C. Lentillifera	25 °C, Ph 7	Azul De Metileno	417.00	Marungrueng Y Pavasant 2007
Cascara De Trigo	40 ° C Ph 7	Azul Directo 71	46.30	Y. Bulut Et Al 2007
Sargassum Muticum	25 °C -	Azul De Metileno	279.20	Rubin, Et Al., 2005
Cáscara De Tamarindo	40 °C Ph 7	Azul Directo 71	169.77	Este Trabajo

De acuerdo con otros experimentos llevados a cabo con diferentes biosorbentes, este estudio muestra ser medianamente eficiente alcanzando un $q_{e max}$ 169.77 en comparación otros cuyo valor es bajo.

7.5.6 Determinación de parámetros termodinámicos

El análisis de los parámetros termodinámicos permitió estimar la factibilidad del proceso de biosorción, así como el efecto de la temperatura sobre los mismo, las temperaturas utilizadas en este trabajo fueron estimados a 25, 35 y 40 °C: El cambio en la energía libre estándar de Gibbs (ΔG°), la entalpía estándar (ΔH°) y entropía estándar (ΔS°)

En la Figura 15 se muestra los resultados de graficar el $\ln K_c$ vs. $1/T$ con los resultados de las isotermas a las tres temperaturas usando CT para obtener la ecuación de la recta que nos permiten determinar los valores de ΔG° , ΔH° y ΔS° . Que se muestran en las Tabla 7.

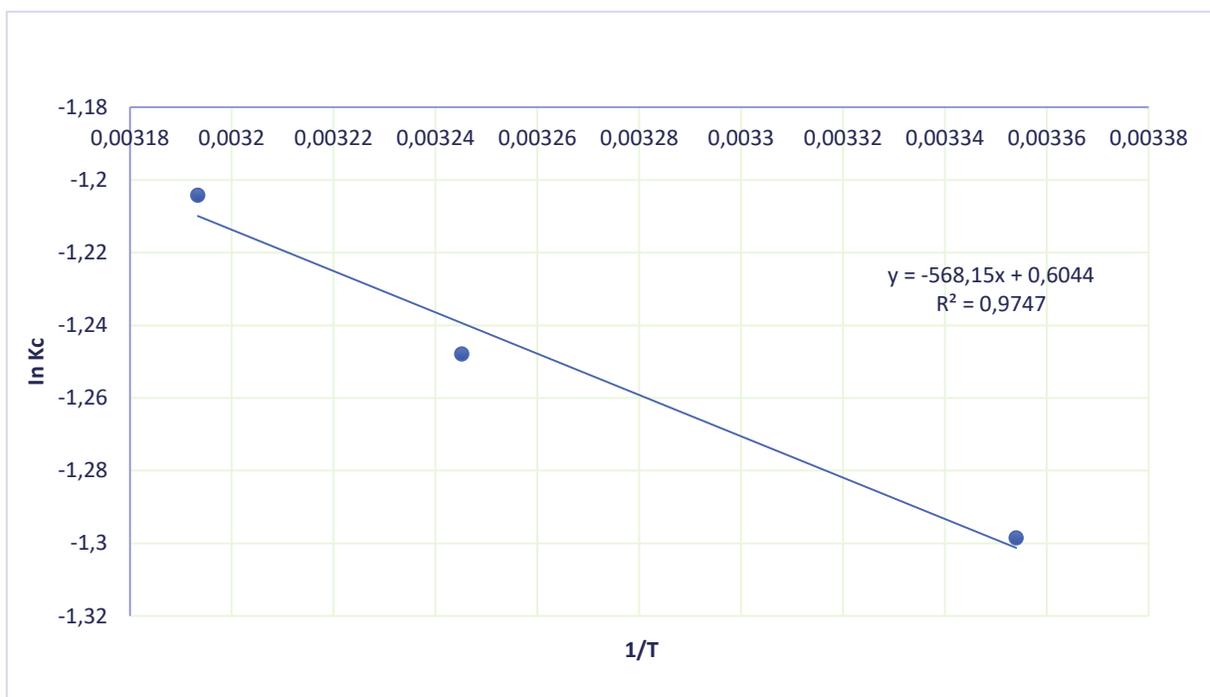


Figura 15. Grafica de $\ln K_c$ vs. $1/T$ para la adsorción de AD71 con CT.

Tabla 7. Parámetros termodinámicos calculados para biosorción de AD71 con CT.

T °C	ΔG (J/mol)	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol K)
25	3225.40084	4723.5991	5.0249816
35	3175.15102		
40	3150.02611		

Los valores positivos en ΔG° significan que es necesario aportar energía al sistema ya que el sistema no es capaz de evolucionar por sí solo El valor positivo de ΔH° refleja que la interacción entre adsorbato-adsorbente es endotérmico y a valores altos nos indica biosorción de tipo químico El valor ΔS° , indica una alta posibilidad de reversibilidad (Valencia-Leal 2017)

Los valores positivos en ΔG° significan que es necesario aportar energía al sistema ya que el sistema no es capaz de evolucionar por sí solo El valor positivo de ΔH° refleja que la interacción entre adsorbato-adsorbente es endotérmico y a valores altos nos indica biosorción de tipo químico El valor ΔS° , indica una alta posibilidad de reversibilidad (Ruiz-Mora 2018).

7.5.7 Biosorción de AD71 en columna empacada con CT

Las columnas fueron diseñadas de acuerdo a la literatura, las cuales incluyen un diámetro de columna de 20 a 40 mm, una altura 150 mm, un tamaño de partícula en relación con el diámetro de 20:1 o mayor y una altura del lecho 50-150 mm (Metcalf & Edy 2003, citado en Herrera-Ruiz et al 2015).

La figura 17 muestra una representación de la columna empacada con cáscara de tamarindo, posee un diámetro interno de 4 cm, una altura de lecho de 15 cm empacadas con un diámetro de partícula de 500 micras a 1mm, acondicionado con malla para evitar la salida del lecho o adsorbente, un reservorio de solución inicial con colorante AD71 conectado a la columna en la parte superior pasando a través del lecho en flujo descendente o por gravedad, finalmente en la parte inferior una salida para la recolección de muestras.

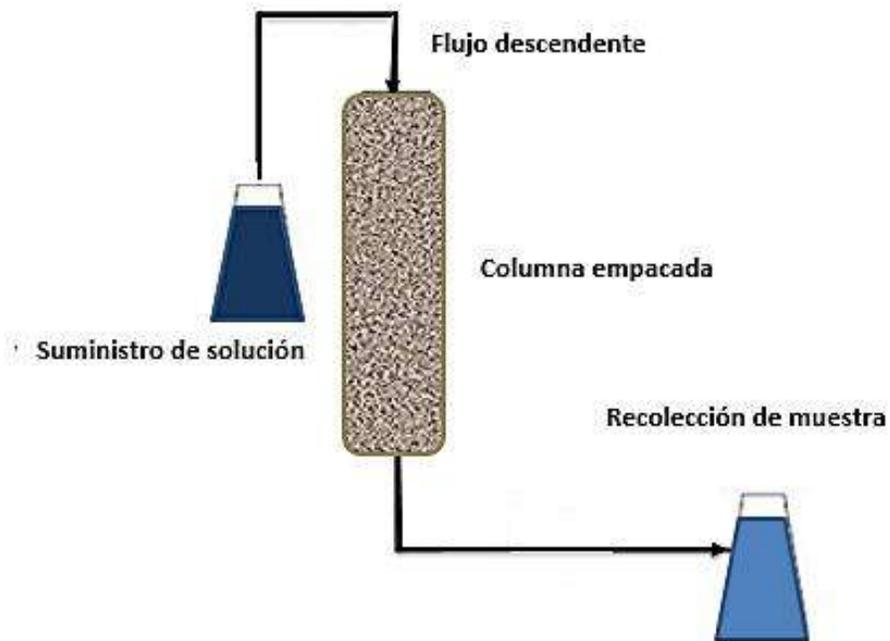


Fig.16 Esquema del montaje de la columna de lecho empacado con flujo descendente, tomado de Arrieta, A. R. A et. al, 2017 y modificado.

La capacidad de adsorción, es importante para la evaluación de la eficiencia de la adsorción, los valores obtenidos de este parámetro muestran que CT empleado es un adsorbente eficaz. La constante de velocidad, disminuye cuando se incrementa la velocidad lineal de flujo cuando se comparan las mismas relaciones de concentración C/C_0 , esto muestra que la etapa inicial del proceso de adsorción se rige por la transferencia de masa externa (Ortega, G. C. 2013).

El tiempo y la forma de la curva son fundamentales para analizar el comportamiento de la columna ya que se puede determinar la cantidad de adsorbato que puede retener el adsorbente, el cual se expresa como el cociente de la concentración final y la inicial en función del tiempo de contacto, la altura del lecho y el flujo (Ortega, G. C. 2013; Yaşar K.Recepoğlu et. al, 2018).

Los parámetros de la columna de lecho fijo se obtienen a partir de las ecuaciones [Ec 4].

$$BV = \frac{Qt}{V}$$

Donde: BV es el volumen del afluente (mL/min), Q es el caudal que circula por la columna (mL/min), t tiempo de operación de la columna (min) y V es el volumen húmedo del adsorbente (mL).

7.5.7.1 Curva de ruptura

Se denomina punto de ruptura al valor máximo de la concentración del adsorbato que se puede permitir a la salida de la columna y al tiempo empleado para alcanzar dicha concentración se llama tiempo de ruptura. Se conoce al graficar la relación de la concentración del efluente con la concentración del caudal de alimentación Fig 28. En este experimento de determino un punto de ruptura al 50% (Ortega, G. C. 2013; N Sylvia et. al, 2018).

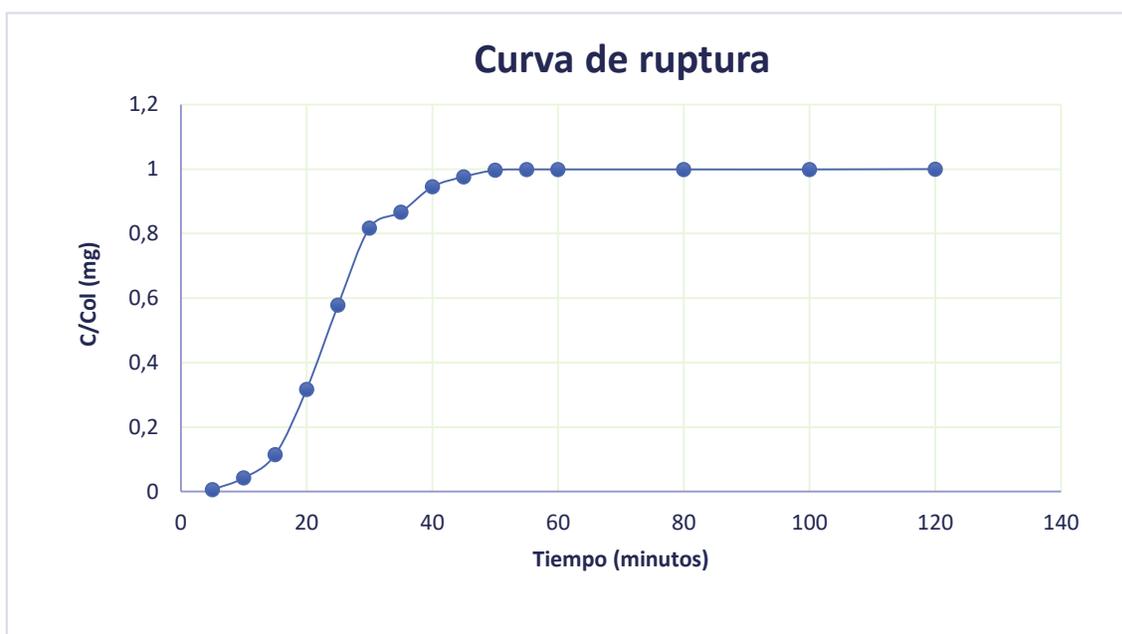


Figura 17. Curva de ruptura de AD71 en columna empacada con cáscara de tamarindo (CT) con caudal de 0.1L/min z =altura del lecho 15 cm.

La curva de ruptura presentan un comportamiento de aumento progresivo de biosorción, lo cual se debe a que el adsorbente de la parte superior de la columna entra en contacto con el contaminante antes que se sature el adsorbente de la parte inferior, sin embargo difieren en el tiempo de operación al alcanzar la concentración máxima de salida CT 160 minutos el punto de ruptura donde la solución de salida es igual a 50% de la solución de entrada CT 25.

La tasa de flujo es un parámetro importante para determinar la eficiencia de los adsorbentes en el proceso de tratamiento continuo de los efluentes, un flujo bajo puede aumentar el tiempo de penetración como el tiempo de saturación del adsorbente (Ortega, G. C. 2013).

7.5.7.2 Modelos de comportamiento de columna de biosorción.

Se han desarrollado modelos empíricos de comportamiento para proceso de biosorción en la columna teniendo en cuenta la altura del lecho y el caudal de alimentación; modelo Yoon-Nelson, modelo de Thomas y Modelo de dosis-respuesta se obtuvieron los siguientes resultados tabla 8.

Modelo Yoon-Nelson: este modelo se centra en la adsorción de gases o vapores en el carbón activado, asume que la velocidad con la que disminuye la probabilidad de adsorción para cada molécula de adsorbato es proporcional a la probabilidad de adsorción del adsorbato y a la probabilidad de que no se adsorba sobre el adsorbente (Yaşar K.Recepoğlu et. al, 2018). Este modelo no requiere datos relativos a las características del adsorbato, el tipo de adsorbente o las propiedades físicas del lecho. La ecuación que representa este modelo es:
[Ec 5]

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(K_{YN}t - \tau K_{YN})}{1 + \exp(K_{YN}t - \tau K_{YN})}$$

Dónde: K_{YN} es la constante de velocidad (min^{-1}); y τ es el tiempo requerido para un 50% de penetración de sorbato (min) cuando la concentración en cualquier momento (C , mg/L) es la mitad de la concentración inicial (C_0 , mg / L).

Modelo de Thomas: Este modelo se basa en una cinética de adsorción-desorción reversible de segundo orden y considera que la adsorción no está limitada por la reacción química, sino por la transferencia de masa entre el interfaz sólido-líquido. De esta manera para una columna de adsorción la constante de velocidad de adsorción y la concentración máxima de soluto en fase sólida en el adsorbente se puede calcular utilizando este modelo (Yaşar K.Recepoğlu et. al, 2018; N Sylvia et. al, 2018). El cual, se describe mediante la siguiente ecuación [Ec 6].

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(K_T(q_0 m - C_0 \theta)/Q)}$$

Dónde: K_T es la constante de velocidad de Thomas (mL/(minmg)) y ϑ es el volumen total de solución que se pasa a través de la columna en cualquier momento, así como otros Parámetros definidos antes. La forma linealizada del modelo de Thomas se puede escribir como en la ecuación. Donde los valores de K_T y la capacidad de adsorción, q_0 se puede encontrar a partir de la pendiente y la intersección al graficar $\ln((C_0/C)-1)$ en función del tiempo (ϑ/Q), utilizando la pendiente y la intersección respectivamente

Modelo de dosis y respuesta: Este modelo minimiza el error de los resultados obtenidos al aplicar el modelo de Thomas, especialmente para curvas de ruptura en donde los tiempos en que se realizan los experimentos son muy largos o muy cortos (Yaşar K.Recepoğlu et. al, 2018). El modelo se describe mediante la ecuación [Ec 7]:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{\vartheta}{b}\right)^a}$$

Dónde: a y b son constantes modificadas de modelo. El parámetro b denota el volumen de rendimiento que produce una respuesta media máxima y a decide la pendiente de la función de regresión. A partir del valor de b, el valor de la concentración máxima en fase sólida del soluto (q_m) se puede anticipar utilizando la ecuación.

Los valores obtenidos de los modelos cinéticos para columnas sugieren que el sistema es eficiente para remover el colorante AD71 los cuales se ven reflejados en la tabla 8.

Modelo de Yoon-Nelson					
	$K_{YN} (\text{min}^{-1})$	$\tau_{\text{calc.}} (\text{min})$	$\tau_{\text{exp}} (\text{min})$	$q_0 (\text{mg/g})$	R^2
CT	0.21227	23.7151	25	1.836750385	.9979
Modelo Dosis-Respuesta					
	A	B	$q_0 (\text{mg/g})$	R^2	
CT	5.06306	23.15521	1.79338659	.9992	
Modelo Thomas					
	$K (\text{mL}/(\text{min mg}))$	$\vartheta \text{ mL/min}$	$q_0 (\text{mg/g})$	R^2	
CT	0.0702	1	1.042053531	.9091	

Tabla 8: Parámetros estimados para los modelos de Thomas, Yoon-Nelson y Dosis-respuesta para el proceso de biosorción de AD71 mediante CT.

Por otro lado también se detectó diferencia entre la capacidad de retención de colorante por gramo de CT o adsorbente en los experimentos de adsorción que es mayor que en los experimentos en columna, probablemente debido a que el proceso por lote la CT permanece más tiempo en contacto con la disolución, esta situación permite que se alcance una condición de equilibrio; pero además, la agitación permanente proporciona una mejor interacción entre los sitios activos del adsorbente y el colorante, lo cual favorece la velocidad de transferencia de masa, por lo tanto mayor retención (Ortega, G. et al 2013; Yaşar K.Recepoğlu et. al, 2018).

De acuerdo a la correlación con cada uno de los modelos, el de Thomas fue el modelo que tuvo menos correlación obteniendo valores bajos de r^2 .9091 para CT, con valores de la máxima concentración de soluto en la fase sólida, q_0 , inferiores. Esto concuerda con otros estudios que indican que este modelo no reproduce de forma aceptable la curva de ruptura, encontrándose diferencias entre los valores de la capacidad de retención obtenidos de forma experimental y los calculados con el modelo (Vázquez et, al. 2016). Indican que el modelo de Thomas reproduce la curva de ruptura obteniéndose que los valores de q_0 son prácticamente independientes de la altura de lecho utilizado, aunque diferentes a los obtenidos de forma experimental (Han et, al. 2014.).

Por su parte del modelo de Yoon-Nelson mostro valores del tiempo requerido para retener el 50 % del adsorbato inicial, τ , similares en magnitud que los obtenidos experimentalmente, y un valor de correlación de .9992 para CT lo que coincide con lo encontrado por otros

investigadores estudiando diferentes sistemas biosorbente en columna empacada. Para el caso de CT se sugiere que este resultado explica que el tiempo de contacto no fue suficiente para el uso de todos los poros, por lo que los sitios de grupos funcionales disponibles no pudieron ser capturados por más colorante, ya sea al interior o en la superficie de la cáscara (Yaşar K .Recepoğlu et. al, 2018).

El modelo de dosis-respuesta mostro resultados aceptables seguido del modelo de Yoon-Nelson donde las curvas de ruptura para las dos sistemas se obtuvieron valores de r^2 .9989 para CT. se observa que los resultados coinciden, lo que confirma la reproducibilidad de la curva de ruptura con este modelo. No obstante, como se han indicado anteriormente, este modelo reproduce en general bastante bien las curvas de ruptura completas, pero, en algunos casos, es difícil relacionar los parámetros de ajuste con las condiciones de operación, por lo que es de poca utilidad para modelar el comportamiento de la columna y, por tanto, para la realización de un escalado de la misma. Estos resultados son similares a los obtenidos por otros investigadores (N Sylvia et. al, 2018).

En general se encontró que la CT es un biosorbente medianamente prometedor si se usa por si solo y naturalmente para la remoción del colorante AD71 debido a su fácil aplicación en un sistema continuo.

7.6 Caracterización de la cáscara de tamarindo

7.6.1 Microscopia electrónica de Barrido (MEB).

La microscopia electrónica de barrido es una herramienta que nos permite conocer o caracterizar mejor los materiales adsorbentes en composición elemental como superficial. El microscopio electrónico de barrido proporciona imágenes de la superficie de la muestra por medio de un haz de electrones que recorre dicha superficie y de detectores que convierten las señales que de ella emanan en corrientes eléctricas empleadas para formar una imagen en un monitor (Domínguez Bella, S., & Morata Céspedes, D. A. 1995). Se realizó una caracterización de la cáscara de tamarindo mediante un análisis de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) con el fin de conocer la morfología y superficie del adsorbente.

La cáscara de tamarindo se analizó antes (cascara natural) y después del proceso de biosorción (contaminada con AD71), las micrografías resultantes se muestran en la Figura

18, donde en la A) cáscara de tamarindo natural 100x y B) 1000x, C) cáscara de tamarindo contaminada con AD71 después del proceso de biosorción.500x, 2000x y 5000x.

En las micrografías se puede apreciar que la cáscara de tamarindo posee una morfología superficial rugosa en forma alveolar Fig. 13 A), B) y C), mientras que en el costado de la misma D) y E) se observa una superficie porosa lo cual pudo se generada por el proceso de molienda, los cuales, se propician el proceso de adsorción, debido a que la adsorción es un fenómeno de superficie, el desarrollo de más poros en el adsorbente ofrece una superficie mayor y por lo tanto una alta adsorción en el equilibrio.

En la Figura 18 se muestra el resultado de las micrografías del análisis de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de la cáscara de tamarindo natural y después del proceso de biosorción con AD71.

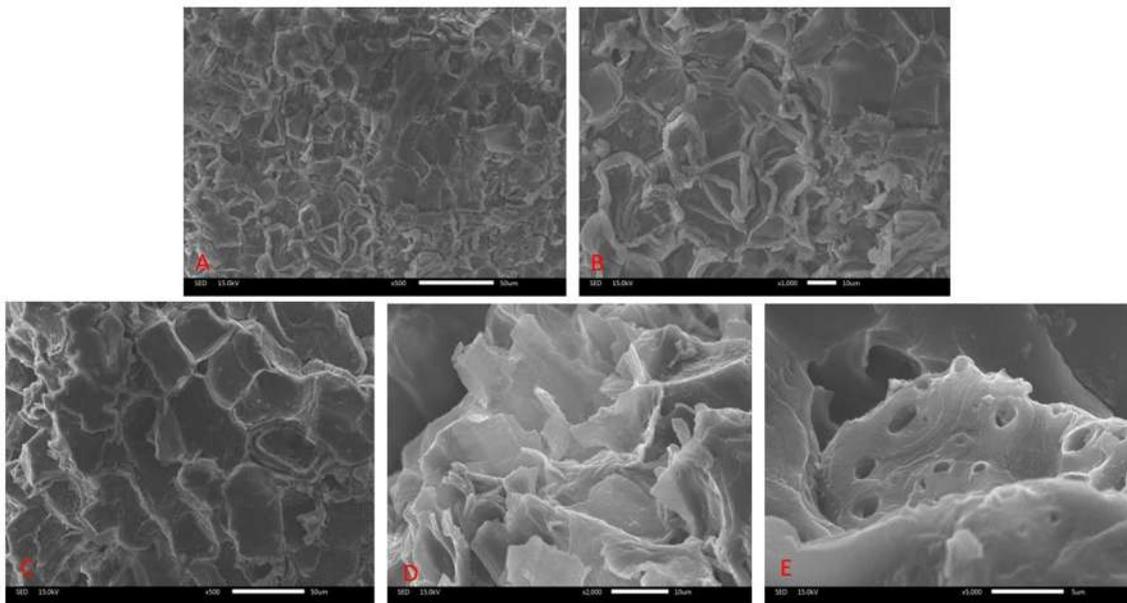


Figura 18. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de la cáscara de tamarindo natura y después del proceso de biosorción con AD71.

Mediante el mismo análisis de MEB se puede llevar a cabo un análisis semicuantitativo elemental se lleva a cabo con los rayos X que se originan en una muestra sometida a bombardeo electrónico, esta técnica permite identificar los elementos presentes y establecer su concentración (Cuevas, L. et al 1991). Con el fin de conocer la composición del

biosorbente se realizó es decir la cáscara de tamarindo se realizó un microanálisis por espectroscopia de dispersión rayos X (EDS) natural y contaminada a una resolución de 1800x, mediante un mapeo elemental en una zona de la muestra. Localizándose en la cascara natural moléculas de carbono (verde), oxígeno (verde), nitrógeno en (rojo) y calcio (azul). Como se muestra en la Figura 19.

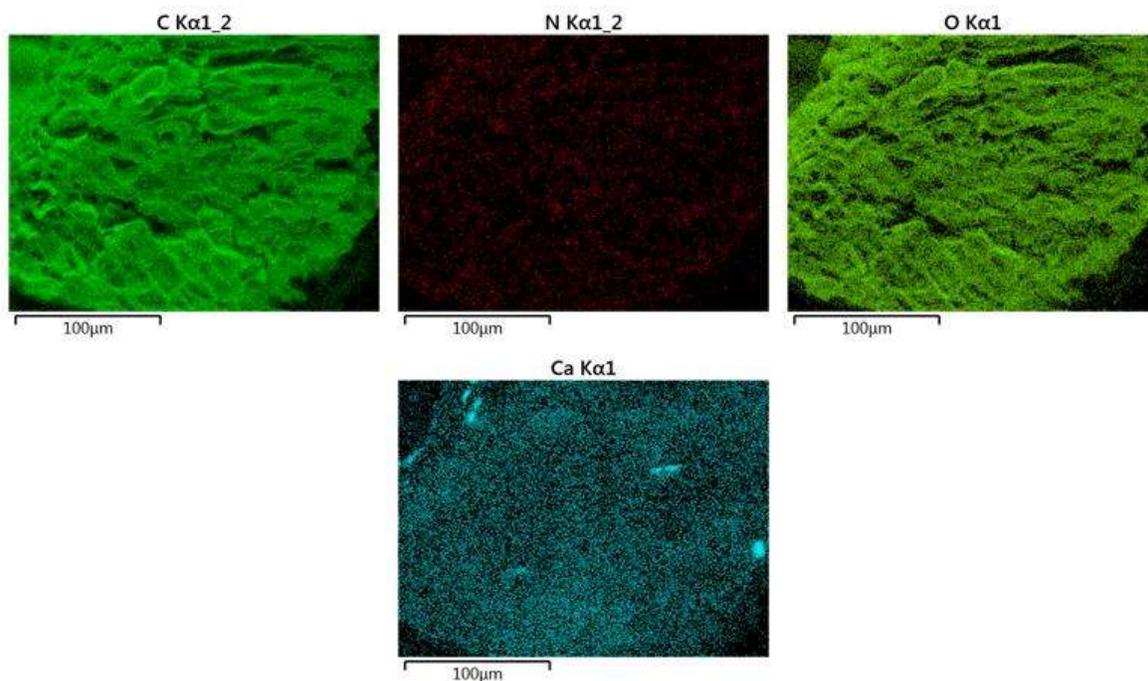


Figura 19. Análisis elemental (EDS), mapeo de elementos mayoritarios presentes en la cáscara natural) Mapeo de elementos a 1800x.

Cabe señalar que los elementos que predominan en la muestra son el carbono 60.54%, oxígeno 31.23%, nitrógeno 6.5% calcio .7 % el resto por elementos minoritarios como el potasio, magnesio y aluminio.

Una composición similar fue encontrado en otros estudios como Hernandez-Lopez (2014) para la cascara natural 61.17% C, 35.66 % O, 1.82 % Ca, 1.20 % K, además de otros elementos como Mg, Al, Na, y P; con un % en peso menor al 0.3%. Sin embargo también encontraron elementos como Na que en este estudio no se detectó, probablemente debido a la precedencia de la cáscara y a los tratamientos que se aplicaron en los diferentes estudios y condiciones.

Por otro lado con la finalidad de conocer con más detalle la composición de la cáscara contaminada con AD71 después de proceso de biosorción, también se llevó a cabo un análisis elemental (EDS), realizándose un mapeo elemental con la misma resolución del experimento anterior. Siendo carbono (verde), oxígeno (verde), nitrógeno (rojo) azufre (morado) y calcio (azul).

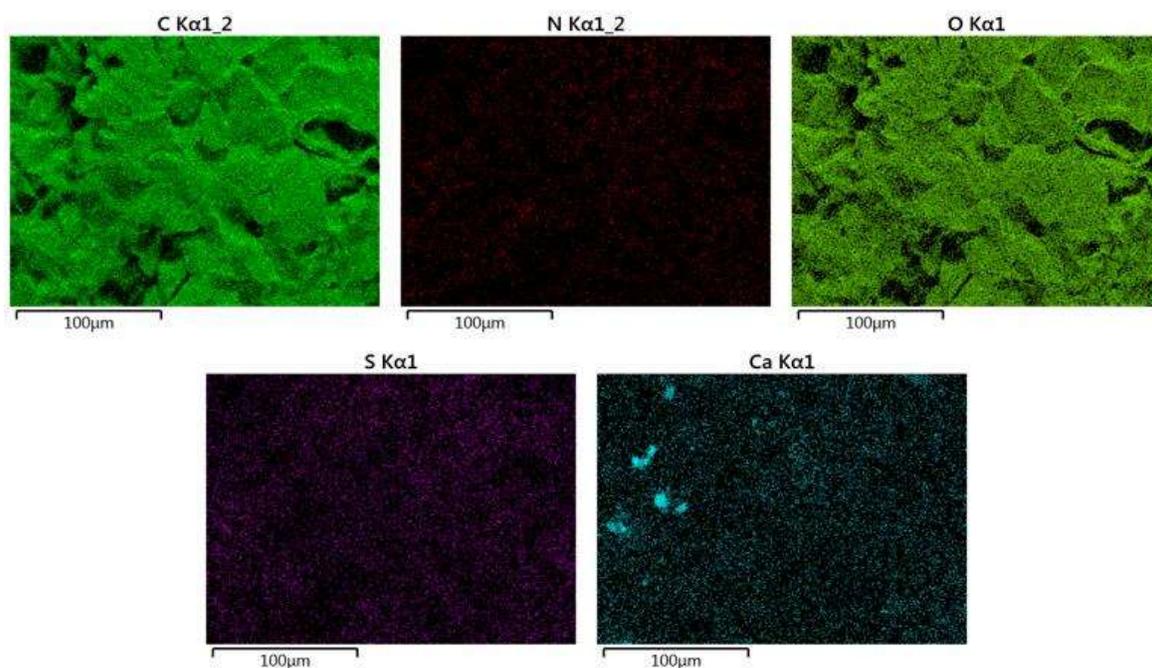


Figura 20. Distribución de los elementos mayoritarios en el análisis EDS de la cáscara contaminada con AD71.

Se puede observar que se encuentran los mismos elementos que constituyen la cáscara pero además de estos se detectó el azufre, debido a los grupos sulfonatos por los que está compuesto el colorante AD71. Lo cual se ha comprobado en otros estudios (Altamirano-Corona et al 2017).

En la siguiente figura se muestra en análisis elemental de la cáscara contaminada con elementos minoritarios.

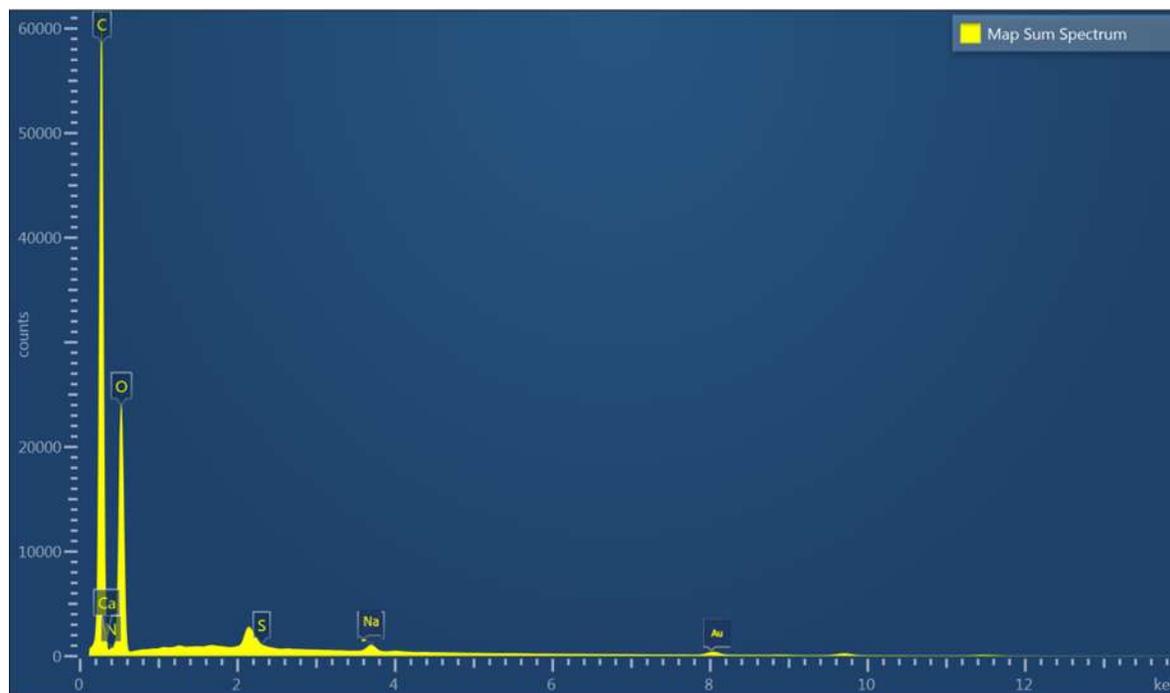


Figura 21. Gráfica de la composición del mapeo elemental para cáscara contaminada con AD71.

Además de los elementos mayoritarios de detecto la presencia de elementos importantes como el sodio que junto al azufre son característico de colorantes azoicos en particular derivado de los grupos sulfonatos de los que están compuesto AD71, en el grafico se muestra le presencia de oro, sin embargo, este se debe a que las muestras fueron recubiertas con el mismo para aumentar la conductividad de electrones. Resultados similares fueron encontrados por Altamirano-Corona (2017) al analizar residuos de un floculante de moringa contaminado por el colorante AD71 después de un proceso de coagulación floculación.

7.6.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

El espectro de FTIR nos permite determinar los grupos funcionales por los que está constituido o compuesto el material (Alvarado-Jiménez, 2010).

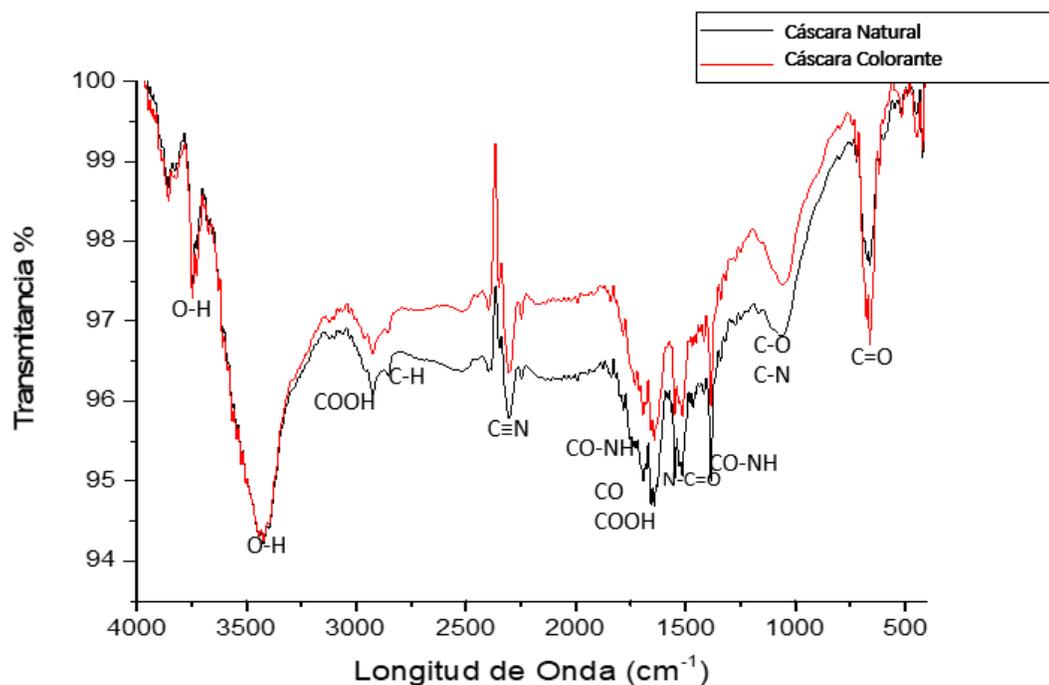


Figura 22. Espectrograma de IR de la muestra cáscara de tamarindo natural y contaminada con AD71.

En este caso, el análisis FTIR indica que la cáscara de tamarindo, está constituido por grupos funcionales presentes en compuestos de hidratos de carbono, ya que este material es de origen orgánico; está constituido principalmente por celulosa, hemicelulosa, lignina. Siendo los siguientes grupos funcionales detectados; grupos carbonilo (presente en lignina, pectina), carboxilo (hemicelulosa, pectina y lignina), aminas (grasas y extractos) y en cierta medida hidroxílicos (celulosa, hemicelulosa, lignina y pectina) (Alvarado-Jiménez, 2010). En 3746 a 3400 cm⁻¹ se puede observar amplia banda que corresponde a estiramientos de los grupos -OH mientras que en 2935 cm⁻¹ a grupos -CH₂. Los picos localizados entre 1700 y 1600 cm⁻¹ corresponden a vibraciones de grupos carboxilo provenientes de un ácido carboxílico (-COOH) y grupos amino (N-C=O). Finalmente entre los 1000 y 1100 cm⁻¹ a vibraciones de C-O característicos de celulosa y hemicelulosa (Páez-Peñuñuri, M. et. al, 2016).

Tabla 9. Longitudes de onda en FTIR de la cáscara de tamarindo y sus grupos funcionales.

Número de onda cm-1	Rango de onda cm-1	Enlace	Grupo (funcional)	Compuestos Químicos	Presencia en la cáscara
3746.37	3748-2947	O-H	Hidroxilo	H ₂ O	-
2924.76	2935- 2850	C-H ₂	y C-H	Aromáticos y alifáticos	Celulosa
2848.42		COOH	Carboxilo		
2305.06		C=O y C=H	Carbonilo de aldehídos	Cetona	Lípidos
1733.78	1765-1615	COOH	Carbonilo de aldehídos	Cetona	Lípidos, Hemicelulosa y Lignina
1691.92		C=C			
1657.45		N-C=O	Amino		
1553.21	1600-1300	NO ₂	Nitro	Compuestos heterocíclicos	Lignina y celulosa
1525.30					
1385.77					
1337.34					
1065		C-N-	Amino		Lignina
1057	1000-1100	C-O			Celulosa
661.01	667	O=C=O	-	Bióxido de Carbono	-

(Marshall, et al., 1999) menciona que debido a su naturaleza orgánica la mayoría de los biosorbentes, presentan sitios de adsorción, como son grupos amino, carboxilo, hidroxilo, entre otros. En el análisis de espectroscopia de infrarrojo demuestra que la cáscara de tamarindo contiene estos grupos funcionales que son los pudieran estar relacionados con la remoción del colorante. Por otro lado, estos resultados coinciden con los encontrados con W.S. Alencar et al (2012) al mencionar que las propiedades adsorbentes de este tipo se atribuyen a su elevado contenido de lignina, celulosa y hemicelulosa, cuyos grupos funcionales posibilitan la interacción con los contaminantes disueltos (Hernández, L. 2014).

7.7 CONCLUSIÓN

La capacidad de la cáscara de tamarindo como biosorbente en sistema tipo lote, para remover el colorante AD71 mediante en proceso de biosorción mostró ser medianamente eficaz. Los resultados de MEB mostro que presenta superficie rugosa y porosa lo cual propicio el proceso en un tiempo de equilibrio de 120 minutos Por su parte el modelo matemático que mejor describe las cinéticas de biosorción es el modelo de Elovich, sugiriendo que el proceso está controlado por qumisorción. El análisis FTIR, indica que la cáscara de tamarindo está constituida por grupos funcionales presentes en compuestos de hidratos de carbono, principalmente por lignina, celulosa y hemicelulosa lo cual es confirmado el análisis por espectroscopia de dispersión rayos X (EDS). Los grupos funcionales que pueden estar involucrados en el proceso de remoción del colorante son: Carbonilo (C=O), Carboxilo (COOH), aminas (CO-NH) los cuales forman una reacción química con los iones del colorante como lo sugiere el modelo de Elovich. En cuanto al microanálisis por espectroscopia de dispersión rayos X (EDS) muestra que la cascara natural está constituida principalmente por C, N, O y Ca y otros elementos en menos proporción. Por su parte el microanálisis de la cáscara después del proceso de biosorción se detectó la presencia de S y Na elementos importantes característicos del colorante azoico AD71 al presentar en su estructura cuatro grupos sulfonatos. El pH en el proceso de biosorción se encontró que juega un papel importante, ya que se ve favorecido por pH ácidos incrementando el porcentaje de remoción de 51% a pH básicos a 70% a pH 3. Por ultimo al evaluar el factor temperatura en el proceso así como la concentración del colorante (isotermas de biosorción) se detectó que el factor temperatura influye ligeramente en el porcentaje de remoción, ya que conforme aumenta la temperatura y concentración aumenta la capacidad de biosorción, se encontró que a temperatura de 40 se alcanza un mayor porcentaje de remoción sugiriendo que el proceso es endotérmico, es decir que requiere energía para que se lleve a cabo mejor, mientras que la capacidad máxima de biosorción $q_{e_{max}}$ es de 167.77 mg g⁻¹ comparado con otros biosorbentes muestra ser medianamente eficiente para remover el colorante. Por su parte los modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción a las tres temperaturas 25°, 35°, 40° se ajustan a modelo de Langmuir-Freundlich con un coeficiente de correlación R de 9564, 9253, 9771 respectivamente lo que indica que el proceso de superficie y se relaciona con una biosorción heterogénea con varios sitios de unión, lo cual es comprobado el análisis FTIR.

Finalmente los resultados obtenidos en el sistema de columna confirmo que CT es un adsorbente medianamente eficiente para la remoción AD71. El proceso de adsorción no mostro ser muy favorecedor al utilizar los siguientes parámetros, CT con un tamaño de partícula entre 0,5 mm y 1mm y una concentración inicial 10 mg/L de AD71, flujo de 1 mL min⁻¹ y altura de columna de 15 cm y temperatura de 35° c. Por otro lado, la velocidad de entrada y su interacción con la altura y la concentración inicial de colorante mostraron ser factores no muy representativos. Los resultados de los modelos matemáticos implementados muestran que el modelo de Yoon-Nelson mostro un mejor ajuste, lo cual describe mejor el comportamiento dinámico de la parte inicial de la curva de ruptura, lo que indica que el proceso es óptimo para remover el 50% del colorante a un tiempo de operación de 25 min. Así mismo, los modelos de Dosis-Respuesta señalan una correlación adecuada con los datos experimentales para el proceso de remoción del colorante AD71. Por otro lado si comparamos la capacidad máxima de retención de colorante por gramo de cascara registrado en el sistema tipo lote, este es mayor que el registrado en el sistema continuo de columna q_t 5.37313433 vs q_0 1.836750385 lo cual sugiere que debido a que en el sistema tipo lote el tiempo en contacto con el colorante es mayor que en el sistema de columna.

8 CAPITULO II

DECOLORACION DE AD71 MEDIANTE *PHANEROCAHETE* *CHRYSOSPORIUM* INOCULADO SOBRE CASCARA DE TAMARINDO

RESUMEN

Dentro de los métodos para la eliminación de colorantes textiles en aguas residuales se destacan procesos físicos y químicos. La mayoría de ellos con costos altos y en algunos casos generando lodos tóxicos. Hay un gran interés por desarrollar procesos para lograr la degradación completa de efluentes textiles contaminados por colorantes tipo azo. Mediante la biodegradación se puede llegar a la reducción de estos colorantes utilizando hongos y bacterias. El grupo de Basidiomicetes o hongos de la pudrición blanca es un grupo de hongos eficaz para la eliminación de estos contaminantes, tal es el caso de *Phanerochaete chrysosporium*. En este trabajo se determinó i) la capacidad de crecimiento *Phanerochaete chrysosporium* sobre cáscara de tamarindo, ii) la capacidad de uso decoloración con y sin presencia de nutrientes en placa, iii) se evaluó la capacidad de decoloración *Phanerochaete chrysosporium* en un proceso tipo batch con presencia de cáscara de tamarindo (C+CT) y sin presencia de la misma, solo colorante (C) a diferentes concentraciones de AD71. Se encontró que *Phanerochaete chrysosporium* fue capaz de utilizar como fuente de carbono a la cáscara de tamarindo llegando a la fase de crecimiento estacionaria a los 7 días de la inoculación. Mientras que en el sistema de placa se encontró que el hongo primeramente crece y después decolora al estar en un medio con nutrientes (PDA), mientras que al estar en un medio sin nutrientes este no crece pero decolora el medio. Por otro lado en el proceso de decoloración en el sistema tipo batch se llevó acabo mejor en el sistema (C+CT) en un periodo de 21 días, lo cual sugiere que el hongo usa la cáscara como fuente de carbono y energía, lo cual se ve reflejado en su capacidad para decolorar alcanzando un porcentaje de decoloración de 98% para la concentración de 10 mg/L, 76% para 50 mg/L y 67% para 100mg/L.

8.1 INTRODUCCION

La industria textil genera gran cantidad de aguas residuales en sus procesos; generando alrededor de 80-200 m³ de efluentes líquidos residuales por tonelada de producto. De los cuales el alrededor del 15% de los colorantes empleados en la industria textil se pierden en el proceso de teñido, vertidos en cuerpos de agua generando contaminación. Los colorantes textiles tipo azo son compuestos que en su mayoría son sintético debido a la complejidad de su estructura, los cuales son considerados como contaminantes recalcitrantes difíciles de degradar (Cortazar-Martínez et al 2012). En la actualidad los sistemas de tratamiento tienen bajos porcentajes de remoción, (Mustafá y Col., 2014). Para la remoción de colorantes se han utilizado diferentes metodologías para su eliminación tales como adsorción, coagulación, degradación fotocatalítica y biológica, filtración por membrana e intercambio iónico (Vilaseca et al., 2015). Algunos de estos producen efluentes de buena calidad, sin embargo en la mayoría de los casos generan un alto costo y los productos resultantes suelen ser tóxicos y cancerígeno y para su eliminación requieren grandes cantidades de energía y costos elevados (Mustafá y Col., 2014; Vilaseca et al., 2015). La biodegradación de colorantes azoicos por bacterias y hongos, ha sido estudiada en los últimos años, con la ventaja de que han mostrado ser más eficientes y económicos. Se pueden utilizar cultivos mixtos o consorcios que contengan dos grupos generales de especies (Piña- Mondragon 2007; Cortazar-Martínez et al 2012). Otra manera de llevar a cabo la biodegradación es mediante microorganismos aislados que son capaces de degradar los colorantes. Los hongos de la putrefacción blanca son eficaces en la degradación de la lignina, tal es el caso de *Phaerochaete chrysosporium* una especie conocida por su capacidad para degradar la lignina así como otros contaminantes recalcitrantes como los colorantes (Knapp et al. 2001; Martínez Montes Mónica 2015). El mecanismo principal de biodegradación empleado por este grupo de hongos, es el sistema enzimático de degradación de la lignina, compuesto por las enzimas Manganese Peroxidasa dependientes de Mn²⁺ (MnP), Ligninoperoxidasas (LiP) y lacasas (Lac). Enzimas extracelulares de baja especificidad y producen ataques oxidativos a una amplia gama de contaminantes. Recientemente se ha demostrado que también secreta una combinación de Lacasa con LiP y MnP pero más comúnmente solo LiP y MnP por separado (Bosco, F. et al 2017). Se han reportado que estos microorganismos pueden romper el enlace

azo de algunos colorantes bajo condiciones anaerobias, dando lugar a la decoloración, incluso se ha obtenido la completa mineralización de colorantes de tipo azo (Pakshirajan, K 2012; Cortazar-Martínez et al 2012). La cáscara de tamarindo es un residuo abundante desecho de la industria productora de dulces, la cual no ha sido evaluado utilizando la misma como sustrato de crecimiento y posteriormente en la remoción de contaminantes por lo que el objetivo de este trabajo fue evaluar la decoloración de AD71 de disoluciones acuosas utilizando cáscara de tamarindo natural como sustrato de crecimiento de *Phaerochaete chrysosporium* en sistemas tipo batch, como soporte y sustrato en un sistema continuo de columnas de lecho fijo obteniendo los parámetros de comportamiento de columna.

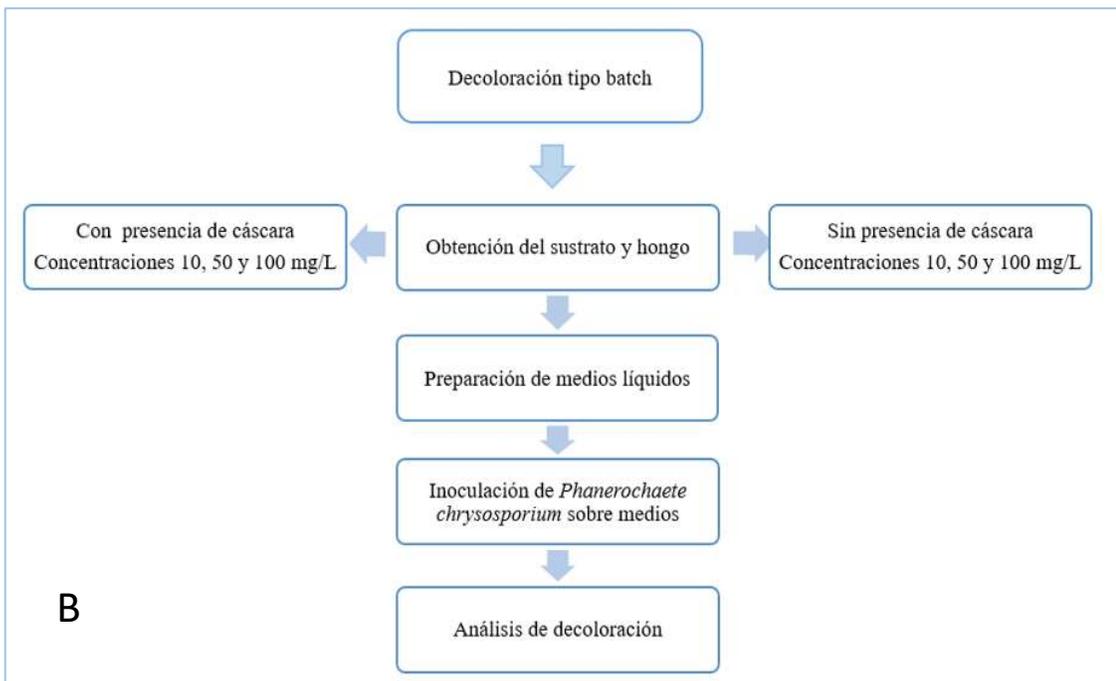
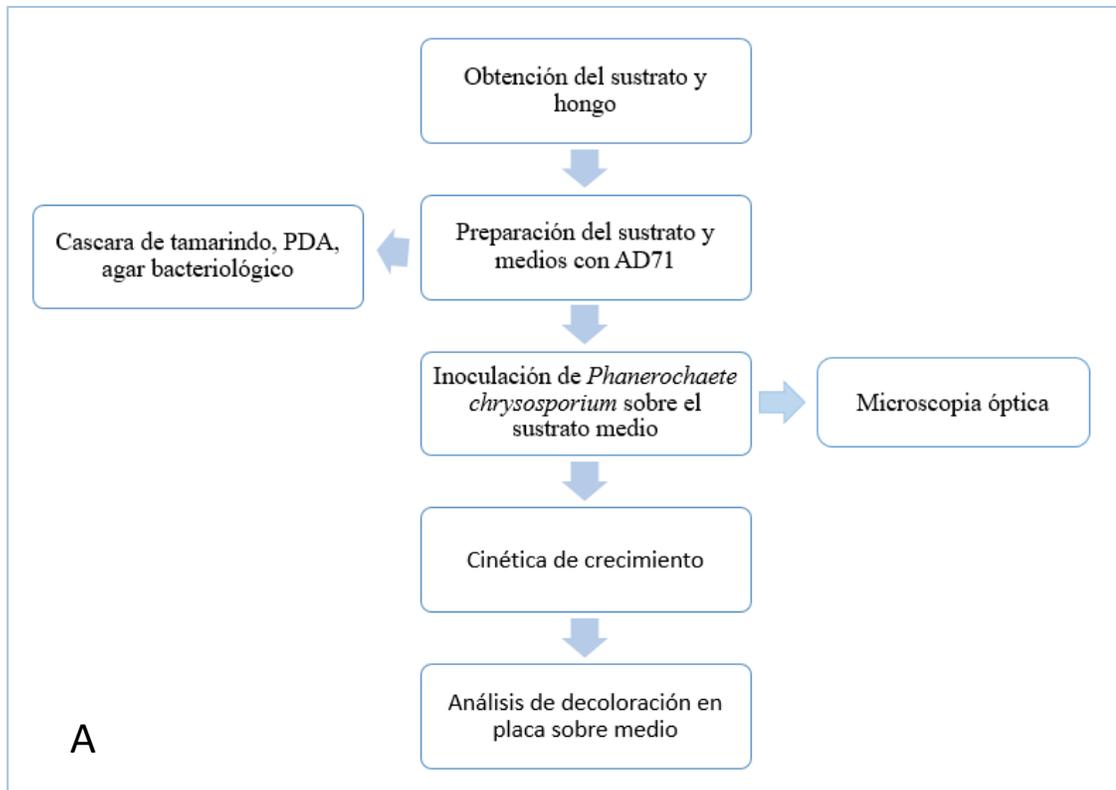


Figura 23. Diagramas de experimentación A) cinética de crecimiento y decoloración en placa, B) decoloración tipo batch.

8.2 MATERIALES Y METODOS

8.2.1 Cultivo del hongo

El hongo *Phanerochaete chrysosporium* se obtuvo del laboratorio de investigaciones y servicios en microbiología acuática (LISMAC) de la Facultad de Biología-UMSNH se resembró sobre Agar Papa Dextrosa (PDA) en cajas de Petri, y 1% de agar bacteriológico para mejor solidificación posteriormente se llevó a incubación durante 8 días a una temperatura de 33-35°C. Una vez crecido se obtuvieron los inóculos.

8.2.2 Obtención de inóculos

Para la obtención de los inóculos en todos los experimentos, se llevó a cabo mediante la transferencia de 1 trozo aproximado de 1 cm² de agar colonizado de las cajas Petri anteriormente resembradas con PDA, los cuales se tomaron de la orilla de la colonia con la utilización de un sacabocados y se colocaron sobre el nuevo medio de cultivo (Marín- Rangel 2012).

8.2.3 Preparación de la cáscara de tamarindo como sustrato y cinética de crecimiento.

Una vez preparada la cáscara de tamarindo como se menciona en el apartado 7.1.1 se procedió a preparar la cascara que sería inoculada; se colocó cascara en un frasco de vidrio (gerber grande) se humedeció con agua de garrafón para obtener 80% de humedad aproximadamente y se esterilizó a 121°C (15 lb/in²) por 20 minutos, una vez esterilizado se colocó en cajas Petri (20 gr. Aproximadamente) en cada caja y se dejó enfriar. Una vez enfriados se inoculó como se mencionó en el apartado 7.4.2. Las cáscaras inoculadas se mantuvieron en incubación a 33-35°C hasta que las hifas invadieron totalmente la caja. El crecimiento se registró tomando mediciones periódicas del diámetro de la colonia a intervalos de 24 h. y se realizaron curvas de crecimiento por triplicado. Con el fin de determinar el estado de crecimiento en el cual se llevarán a cabo los demás experimentos.

8.2.4 Experimentos de remoción en placa de AD71

Se realizaron cultivos en medio sólido en cajas de Petri utilizando PDA adicionando colorante AD71 a una concentración de 50 mg/L con el fin de conocer el comportamiento del hongo sobre un medio con colorante y nutrientes. Se realizó también utilizando únicamente utilizando agar bacteriológico, con el fin de conocer si el hongo es capaz de decolorar usando como medio sin proveer ningún nutriente. Posteriormente se inoculó el medio y se dejó crecer y decolorar a temperatura de 33-35°C.

8.2.5 Experimentos de remoción tipo batch.

Se prepararon cultivos líquidos en matraces; medios con 125 ml de agua de garrafón y con cáscara de tamarindo y concentraciones de colorante de 10, 50, 100 mg/L y 1% de glucosa para incentivar el crecimiento, en los cuales se inoculó 1 cm² de hongo. Para evaluar el proceso de decoloración se hicieron dos medios, uno con sustrato (5 gr. de cáscara de tamarindo) y otro únicamente con el colorante como fuente de carbono, ambos inoculados con el hongo y se incubaron a una temperatura de 33-35°C se evaluó el proceso de decoloración mediante lecturas de absorbancia con un espectrofotómetro uvis marca UNICO® modelo S_2150 cada 48 horas durante 24 días. Cabe mencionar que todo el proceso se llevó a cabo en un ambiente estéril para evitar una posible contaminación de los medios.

8.2.6 Columna empacada con cáscara de tamarindo inoculada con *Phanerochaete chrysosporium*

Se prepararon suficiente cáscara de tamarindo utilizando glucosa al 5% como medio mínimo, se dejó secar y se procedió a preparar los medios como se menciona en el apartado 8.2.3 inoculado con *Phanerochaete chrysosporium* en cajas Petri de vidrio, se incubaron a 33-35°C. Una vez crecidos en fase exponencial se empacaron las columnas cuidadosamente en ambiente estéril. Se conectó la columna a un reservorio de solución de Azul Directo 71 con una concentración de 10 mg/L y pH original de la solución, posteriormente se hizo pasar esta solución a través de la columna de manera descendente de manera que la altura generara presión necesaria para generar un caudal de 1 mL/min (goteo) y regulando con una llave de paso, el reservorio fue acondicionado para permitir mantener la temperatura de 35°C mediante un calentador de pecera convencional.

8.3 RESULTADOS Y DISCUSION

8.3.1 Curva de crecimiento de *Phanerochaete chrysosporium*.

La curva o cinética de crecimiento nos indica el aumento en tamaño del hongo en un determinado tiempo, El crecimiento del hongo fue estimado en base al diámetro del halo o de la colonia fúngica. Fig. 24.

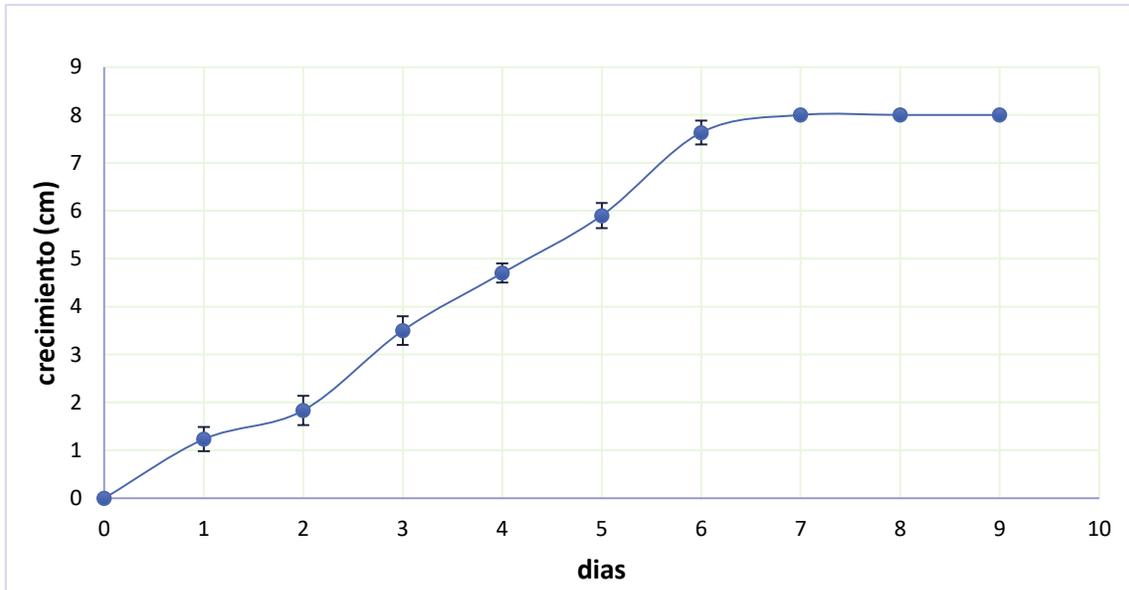


Figura 24. Curva de crecimiento de *Phanerochaete chrysosporium* sobre cáscara de tamarindo natural.

En la fase de latencia no se registra crecimiento alguno fue únicamente el día 0 o día de inoculación, mientras que la fase logarítmica, comprendió del día 1 al 6 en esta fase se midió el halo de crecimiento o en el diámetro del micelio hasta alcanzar el borde de la caja donde el crecimiento fue exponencial y por último la fase estacionaria comprendió de los días 6 al 9 Fig. 25.



Figura 25. Crecimiento de *Phanerochaete chrysosporium* sobre cáscara de tamarindo.

Los resultados muestran que después de 144 horas (6 días) se alcanzó el crecimiento total de la caja llegando a la fase estacionaria al día 7, debido a su capacidad para crecer sobre este medio, se sugiere que este hongo es capaz de usar como fuente de carbono y energía a la cáscara de tamarindo. Algunos autores como Singh y Chan (2008) mencionan que el crecimiento de esta especie está en, función de la presencia de nutrientes en el medio de cultivo, ya que estos propician el crecimiento o inhibición del mismo. Se ha demostrado que los desechos lignocelulósicos son excelentes sustratos para la producción de enzimas ligninolíticas en fermentación en estado sólido por hongos de la pudrición blanca (Verma y Madamwar 2002). En este estudio el crecimiento de *Phanerochaete chrysosporium* fue relativamente rápido, ocupando la totalidad de la caja a los 6 días Fig. 24. Comparado con otros sustratos lignocelulosicos como el aserrín o tallos de morera que toma crecer 9 días (Yadira Villa y Neyda Espí 2012). Este comportamiento puede ser probablemente debido a la presencia de azúcares en el residuo de cáscara del fruto de tamarindo que no están presentes en otros residuos. Además de no presentar actividad microbiana que otros residuos si pudieran presentar (Lazcano H. M. et. al 2017; María E. et al 2016; Páez-Peñuñuri, M. et. al, 2016) como lo reporta Mónica M. M. (2015) al reportar que el crecimiento de *Phanerochaete chrysosporium* se vio afectado por la actividad microbiana que presenta la semilla de guayaba, sugiriendo que las semillas presentan proteínas que actúan en un amplio rango de mecanismos de defensa fisiológica, desarrollado para para proteger a la planta o semilla de agentes fitopatógenos como bacterias, hongos.

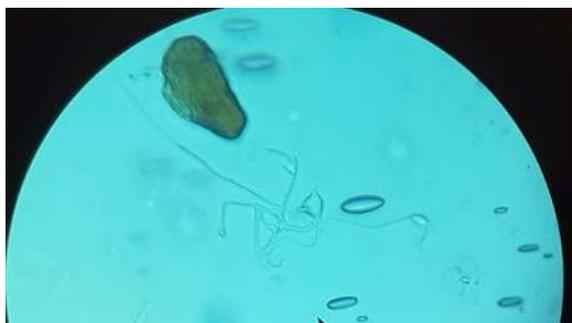


Figura 26. Microscopia óptica del crecimiento de *Phanerochaete chrysosporium* sobre cáscara de tamarindo a 40x.

Se puede observar como una partícula de cascara de tamarindo es colonizada por hifas de *Phanerochaete chrysosporium*, lo que corrobora su crecimiento sobre el mismo.

8.3.2 Experimentos de decoloración en placa.

Se realizó una prueba de remoción del colorante en cajas Petri con agar bacteriológico (sin nutrientes) y una concertación de colorante de 50 mg/L. con el fin de conocer si el hongo usa el colorante como fuente de carbono y si era capaz de decolorarlo.



Figura 27. Decoloración en placa por *Phanerochaete chrysosporium* a concentración de 50mg/L. donde A es sobre medio con agar dextrosa papa y B medio agar bacteriológico.

La figura anterior muestra la decoloración en placa de *Phanerochaete chrysosporium* sobre agar bacteriológico A) crecimiento y decoloración después de 6 días de la inoculación. B) decoloración completa después de 72 horas de inoculación. Cabe mencionar que los inóculos utilizados corresponden a la fase de crecimiento exponencial es decir de la orilla de la colonia, con el fin de que estuvieran en una fase de crecimiento óptimo para alcanzar mayor capacidad de decolorar. Como resultado de esta evaluación se encontró que cuando el medio tiene nutrientes el microorganismo primeramente crece y después decolora el medio.

Mientras que cuando no se adicionan nutrientes el hongo no fue capaz de crecer por lo cual se concluye que no usa el colorante como fuente de carbono sin embargo, si logra degradar o decolorar el colorante AD71. Lo cual sugiere que la decoloración se logra debido a que el hongo intenta buscar una fuente de carbono produciendo estructuras de reproducción para su objetivo aunque no son visibles a simple vista y probablemente el hongo puede estar estresado. En cuanto a la concentración máxima que el hongo mostró capacidad para degradar en medio sólido sin presencia de nutrientes y con cascara de tamarindo previamente adsorbida con colorante es de 300 mg/L (datos no mostrados) por lo que se sugiere que el hongo es capaz de decolorar concentraciones altas como las que se encuentran en una industria textil que van desde los 200mg/L a 500mg/L.

8.3.3 Experimentos de decoloración mediante un proceso tipo Batch.

Se realizó una cinética de decoloración con concentraciones de 10 mg/L, 50 mg/L y 100 mg/L. de AD71 usando agua de garrafón con y sin presencia de extracto de cáscara de tamarindo, se inoculo con *Phanerochaete chrysosporium* y se incubo durante 24 días que duro el proceso de decoloración a 33-35°C.

Se muestra el resultado de la cinética de decoloración comparando los dos tratamientos, correspondientes a la concentración de 10 mg/L. Figura 28.

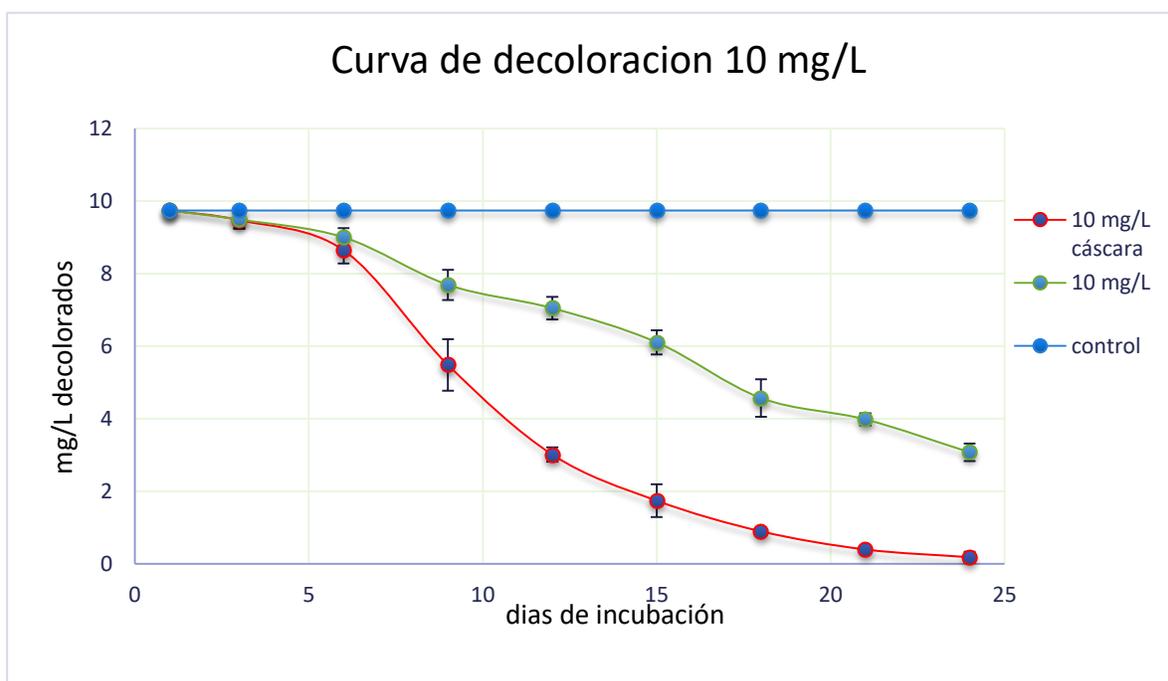


Figura 28. Cinética de decoloración de solución de AD71 inoculado con *Phanerochaete chrysosporium* a una concentración de 10 mg/L.

Se observa que en el tratamiento uno, donde se usó únicamente el colorante (C) se obtuvo una remoción de 68% comparado con el tratamiento 2 donde se usó el colorante y además cáscara de tamarindo (C+CT) obteniendo un porcentaje de decoloración del 98%. Cabe mencionar que este último tratamiento removió cerca del 60% a los 9 días del proceso, mientras que el tratamiento (C) en el mismo día solo había removido 20%. Probablemente debido a que se encontraba en la fase de crecimiento exponencial debido a la presencia y

consumo de cáscara de tamarindo como fuente de carbono, lo cual se refleja en su alta velocidad de decoloración a partir del día 5 del proceso hasta el término del mismo donde se llegó a la fase estacionaria, lo cual, concuerda con experimentos realizados en placa. Quintero (2006) menciona que la producción de enzimas ligninolíticas y la biodegradación de contaminantes, se favorece cuando estos hongos se inoculan sobre materiales lignocelulósicos les suministran la fuente de carbono necesaria para sostener su crecimiento e inducir la producción del complejo enzimático, lo cual es evidenciado en este trabajo, lo que sugiere que la eficiencia de degradación dependerá de la fuente de lignocelulósica (Verma and Madamwar 2002).

Cabe mencionar que desde el inicio hasta el final claramente se observaba un fenómeno de adsorción del colorante en la biomasa del hongo en ambos sistemas, sin embargo, termino por desaparecer, lo cual sugiere que fue degradado. Cardona y colaboradores (2009) sugieren que durante la degradación la adsorción al parecer no es un mecanismo predominante pero es posible que esté involucrado como parte de todo el proceso, lo cual fue comprobado en este experimento. Algunos autores han reportado resultados similares, donde hubo adsorción del colorante durante el metabolismo primario sin observarse color residual sobre la biomasa al final de los tratamientos (Cardona et, al 2009; Quintero J. et, al 2013).

La siguiente figura muestra el resultado de la cinética de decoloración comparando los dos tratamientos, correspondientes a la concentración de 50 mg/L. Figura 29.

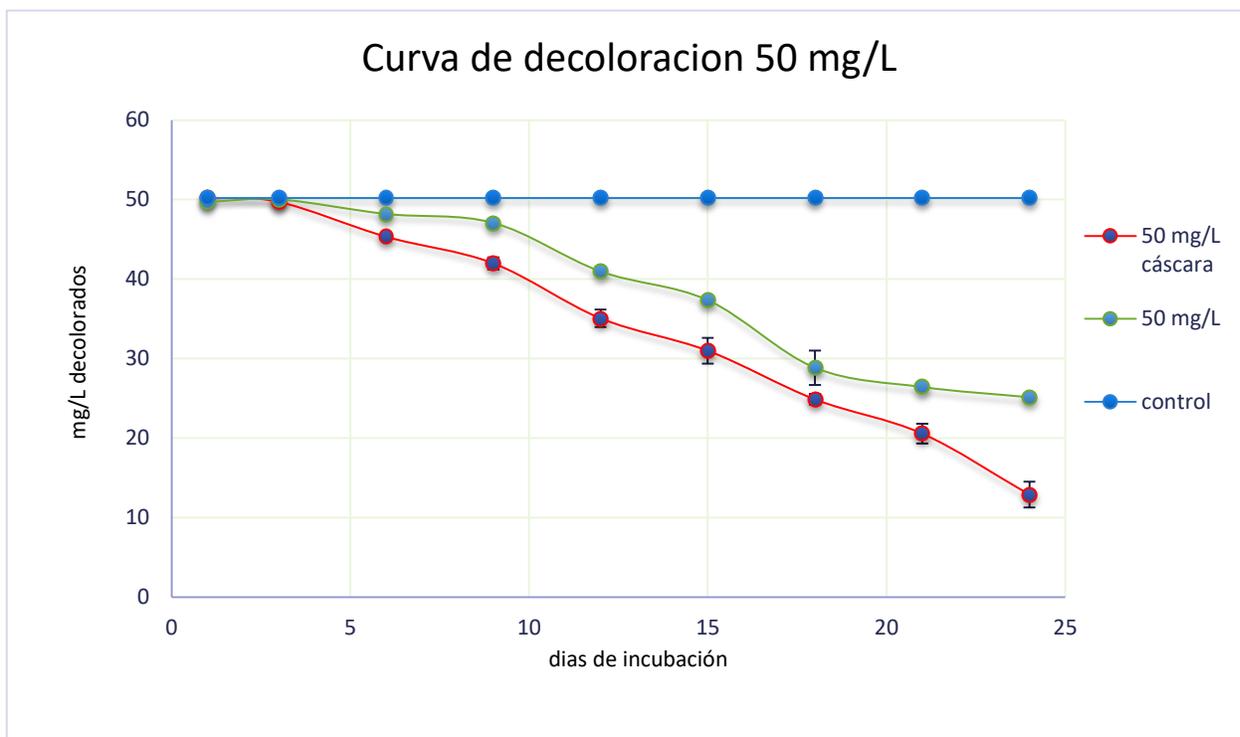


Figura 29. Cinética de decoloración de solución de AD71 inoculado con *Phanerochaete chrysosporium* a una concentración de 50 mg/L.

Se puede observar que en el tratamiento (C+CT) el proceso de decoloración inició más rápido alcanzando un porcentaje de decoloración final de 76% al día 24 de incubación en comparación con el tratamiento (C) con 49% mientras que el control mantuvo la misma concentración durante todo el proceso. Al parecer no existe diferencia significativa en la producción de biomasa y por lo tanto en su capacidad de decolorar en los dos sistemas.

Sin embargo si hay un ligero incremento de decoloración en el sistema en el sistema donde se utiliza el sustrato lignocelulosico ya que además de haber biosorción por parte de la biomasa del hongo también lo hubo por la cáscara de tamarindo y degradación por parte del hongo.

La siguiente figura muestra el resultado de la cinética de decoloración comparando los dos tratamientos, correspondientes a la concentración de 100 mg/L. Figura 30.

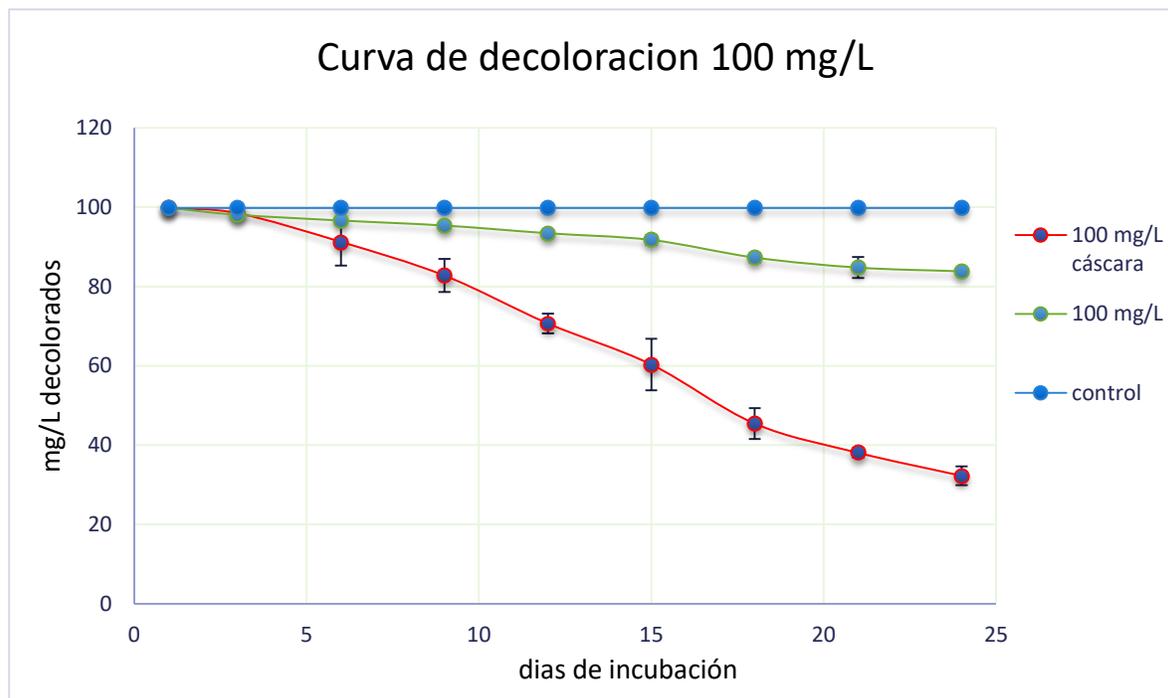


Figura 30. Cinética de decoloración de solución de AD71 inoculado con *Phanerochaete chrysosporium* a una concentración de 100 mg/L.

Se puede observar que en el tratamiento (C+CT) la decoloración incremento alcanzando un porcentaje de 67% de decoloración al término de la cinética de decoloración (24 días), mientras en el tratamiento (C) decoloro únicamente el 16%. Sugiriendo que sin presencia de un sustrato lignocelulosico, el crecimiento del hongo se ve afectado al no tener otra fuente de carbono y la concentración a decolorar es muy alta respecto a la biomasa existente. Es decir hay una clara diferencia en la producción de biomasa entre los dos sistemas, reflejada en la capacidad para decolorar, indicando que posiblemente hay efecto inhibitorio a esta concentración. Lo que sugiere que las fuentes de carbono y nitrógeno tienen efectos importantes sobre decoloración ya que estos inducen mayor actividad de MnP y LiP, tal como lo reportan (Solis et al 2012). Resultados similares fueron encontrados por J. Quintero y colaboradores (2013) al encontrar que *Phanerochaete chrysosporium* mostro capacidad para decolorar el colorante Orange II alcanzando 98% en medio líquido y un efecto inhibitorio en

el crecimiento a concentraciones altas en su caso 300mg/L con el colorante rojo Congo. De acuerdo a algunos estudios que sugieren que las enzimas relacionadas con la decoloración de los medios se atribuyen a MnP y LiP (Cardona et, al 2009; Quintero J. et, al 2013; Francesca Bosco et. al, 2017).

8.3.4 Columna empacada con cáscara de tamarindo inoculada con *Phanerochaete chrysosporium* (CT+Pc)

Las columnas en este experimento fueron diseñadas de acuerdo como se menciona en el apartado,7.5.7.y figura 16

La capacidad de adsorción, es importante para la evaluación de la eficiencia de la adsorción, los valores obtenidos de este parámetro muestran que CT+Pc empleado es un adsorbente eficaz. El tiempo y la forma de la curva son fundamentales para analizar el comportamiento de la columna ya que se puede determinar la cantidad de adsorbato que puede retener el adsorbente, el cual se expresa como el cociente de la concentración final y la inicial en función del tiempo de contacto, la altura del lecho y el flujo (Ortega, G. C. 2013; Yaşar K.Recepoğlu et. al, 2018).

Los parámetros de la columna de lecho fijo se obtienen a partir de las ecuaciones [5].

$$BV = \frac{Qt}{V}$$

Dónde: BV es el volumen del afluente (mL/min), Q es el caudal que circula por la columna (mL/min), t tiempo de operación de la columna (min) y V es el volumen húmedo del adsorbente (mL).

8.3.4.1 Curva de ruptura

Se denomina punto de ruptura al valor máximo de la concentración del adsorbato que se puede permitir a la salida de la columna y al tiempo empleado para alcanzar dicha concentración se llama tiempo de ruptura. Se conoce al graficar la relación de la concentración del efluente con la concentración del caudal de alimentación Fig 28. En este experimento de determino un punto de ruptura al 50% (Ortega, G. C. 2013; N Sylvia et. al, 2018).

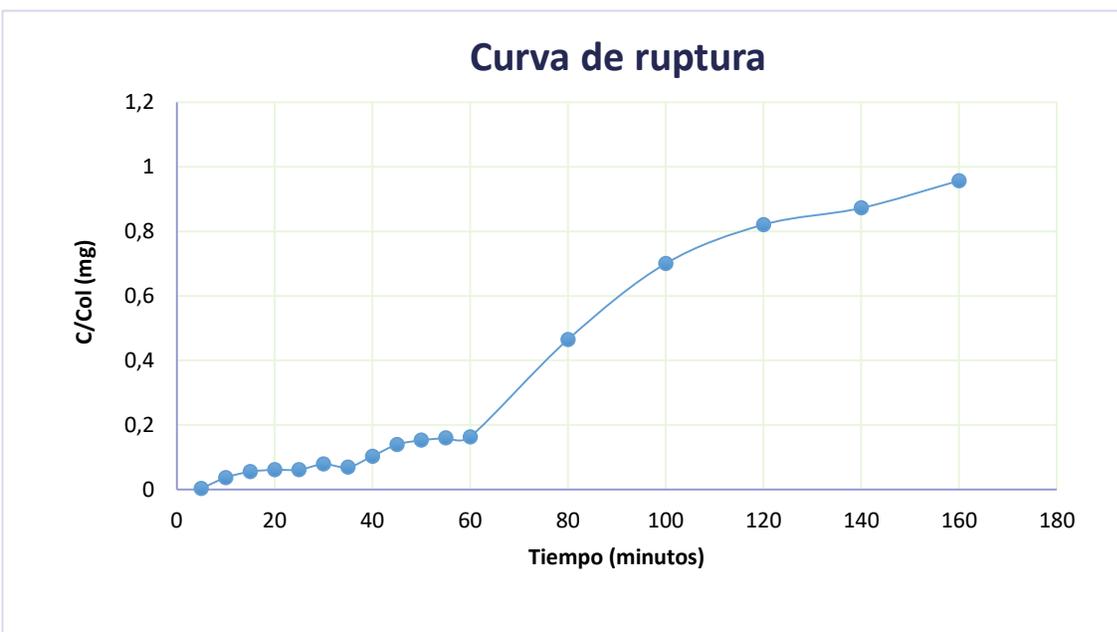


Figura 31. Curva de ruptura de AD71 en columna empacada con cáscara de tamarindo inoculado con *Phanerochaete chrysosporium* (CT+Pc) con caudal de 0.1L/min z=altura del lecho 15 cm.

La curva de ruptura para el sistemas CT+Pc presento un comportamiento de aumento progresivo de biosorción, lo cual se debe a que el adsorbente de la parte superior de la columna entra en contacto con el contaminante antes que se sature el adsorbente de la parte inferior, por lo que el tiempo de operación al alcanzar la concentración máxima de salida fue de 180 minutos el punto de ruptura donde la solución de salida es igual a 50% de la solución de 82 minutos.

La tasa de flujo es un parámetro importante para determinar la eficiencia de los adsorbentes en el proceso de tratamiento continuo de los efluentes, un flujo bajo puede aumentar el tiempo de penetración como el tiempo de saturación del adsorbente (Ortega, G. C. 2013). En este estudio se utilizó un caudal de 1mL/min sin embargo es evidente que el tiempo de operación de la columna con el hongo inoculado sobre la cáscara es mayor, lo cual se debe a la existencia de una probable degradación por parte del hongo.

8.3.4.2 Modelos de comportamiento de columna de biosorción.

Los modelos empíricos de comportamiento para proceso de biosorción en la columna teniendo en cuenta la altura del lecho y el caudal de alimentación; modelo Yoon-Nelson, modelo de Thomas y Modelo de dosis-respuesta se obtuvieron los siguientes resultados tabla 8.

Modelo Yoon-Nelson: este modelo se centra en la adsorción de gases o vapores en el carbón activado, asume que la velocidad con la que disminuye la probabilidad de adsorción para cada molécula de adsorbato es proporcional a la probabilidad de adsorción del adsorbato y a la probabilidad de que no se adsorba sobre el adsorbente (Yaşar K.Recepoğlu et. al, 2018). Este modelo no requiere datos relativos a las características del adsorbato, el tipo de adsorbente o las propiedades físicas del lecho. Representada por la ecuación 5.

Modelo de Thomas: Este modelo se basa en una cinética de adsorción-desorción reversible de segundo orden y considera que la adsorción no está limitada por la reacción química, sino por la transferencia de masa entre el interfaz sólido-líquido. De esta manera para una columna de adsorción la constante de velocidad de adsorción y la concentración máxima de soluto en fase sólida en el adsorbente se puede calcular utilizando este modelo (Yaşar K.Recepoğlu et. al, 2018; N Sylvia et. al, 2018). El cual, se describe mediante la ecuación [6].

Modelo de dosis y respuesta: Este modelo minimiza el error de los resultados obtenidos al aplicar el modelo de Thomas, especialmente para curvas de ruptura en donde los tiempos en que se realizan los experimentos son muy largos o muy cortos (Yaşar K.Recepoğlu et. al, 2018). El modelo se describe mediante la ecuación [7].

Los valores obtenidos de los modelos cinéticos para columnas sugieren que el sistema es eficiente para remover el colorante AD71 los cuales se ven reflejados en la tabla10.

Modelo de Yoon-Nelson					
	$K_{YN} (\text{min}^{-1})$	$\tau_{\text{calc.}} (\text{min})$	$\tau_{\text{exp}} (\text{min})$	$q_0 (\text{mg/g})$	R^2
CT+Pc	0.06014	70.80211	82	5.48367086	.9995
Modelo Dosis-Respuesta					
	A	B	$q_0 (\text{mg/g})$	R^2	
CT+Pc	4.03808	68.41597	5.298862718	.9892	
Modelo Thomas					
	$K (\text{mL}/(\text{min mg}))$	$\vartheta \text{ mL/min}$	$q_0 (\text{mg/g})$	R^2	
CT+Pc	0.0421	1	6.281046975	.9523	

Tabla 10: Parámetros estimados para los modelos de Thomas, Yoon-Nelson y Dosis-respuesta para el proceso de biosorción de AD71 mediante cáscara de tamarindo inoculada con *Phanerochaete chrysosporium*.

De acuerdo a la correlación con cada uno de los modelos, el de Thomas fue el modelo que tuvo menos correlación obteniendo valores de R^2 .9523, con valores de la máxima concentración de soluto en la fase sólida, q_0 , inferiores. Esto concuerda con otros estudios que indican que este modelo no reproduce de forma aceptable la curva de ruptura, encontrándose diferencias entre los valores de la capacidad de retención obtenidos de forma experimental y los calculados con el modelo (Vázquez et, al. 2016). Indican que el modelo de Thomas reproduce la curva de ruptura obteniéndose que los valores de q_0 son prácticamente independientes de la altura de lecho utilizado, aunque diferentes a los obtenidos de forma experimental (Han et, al. 2014.).

Por su parte del modelo de Yoon-Nelson mostro valores del tiempo requerido para retener el 50 % del adsorbato inicial, τ , similares en magnitud que los obtenidos experimentalmente, y un valor de correlación de R^2 .9895 lo que coincide con lo encontrado por otros investigadores estudiando diferentes sistemas biosorbente en columna empacada. Para el caso de CT+Pc se logró remoción del colorante por biosorción de la cascara que estaba como soporte del hongo y degradación por el mismo.

El modelo de dosis-respuesta mostro resultados aceptables seguido del modelo de Yoon-Nelson donde las curvas de ruptura para las dos sistemas se obtuvieron valores de R^2 .9892. se observa que los resultados coinciden, lo que confirma la reproducibilidad de la curva de ruptura con este modelo. No obstante, como se han indicado anteriormente, este modelo reproduce en general bastante bien las curvas de ruptura completas, pero, en algunos casos, es difícil relacionar los parámetros de ajuste con las condiciones de operación, por lo que es de poca utilidad para modelar el comportamiento de la columna y, por tanto, para la realización de un escalado de la misma. Estos resultados son similares a los obtenidos por otros investigadores (N Sylvia et. al, 2018).

En general se encontró que la CT es un bioosorbente medianamente prometedor si se usa por si solo para la remoción del colorante AD71, sin embargo, cuando se usa como soporte y sustrato se incrementa la capacidad de remoción por ambas biomazas al encontrarse proceso de biosorción y degradación el en proceso en conjunto.

8.4 CONCLUSION

El hongo *Phanerochaete chrysosporium* es capaz de remover el colorante AD71 en disoluciones acuosas además de mostrar capacidad para crecer sobre CT usándola como fuente de carbono en un periodo de 6 días que corresponde a la fase exponencial y del día 6 al 9 a la fase estacionaria, así como lograr la decoloración de los medios sólidos y tipo batch ejerciendo un efecto potencializado. Sin embargo para el caso de las concentraciones de 100 mg/L, 50 mg/L y 10 mg/L en medios líquidos o tipo batch en el sistema donde se utilizó únicamente al colorante como fuente de carbono (C) la eficiencia de decoloración fue de 16%, 49%, y 68% respectivamente por lo cual *Phanerochaete* no fue capaz de remover el colorante de manera eficiente, lo cual sugiere que a concentraciones mayores se presenta un efecto inhibitorio al presentar crecimiento mínimo. Por el contrario en el sistema donde se utilizó el cascara y hongo (CT+Pc) para las mismas concentraciones de 100 mg/L, 50 mg/L y 10 mg/L lo hizo con mayor eficiencia ya que los porcentajes de remoción fueron mayores del 67 %, 76 y 98% respectivamente durante los 24 días del proceso además de presentar crecimiento rápido y mayor producción de biomasa al final del proceso, cabe mencionar que el proceso de remoción se ve involucrado inicialmente por un proceso de biosorción por parte de la biomasa del hongo y la cascara según el sistema CT+Pc y C acompañado de una degradación hasta el final del proceso ya que el colorante adsorbido en la biomasa del hongo termino por desaparecer. En cuanto a la decoloración en placa *Phanerochaete chrysosporium* mostro que cuando se encuentra en un medio con nutrientes en este caso PDA su comportamiento en primer instancia es crecer sobre el medio y posteriormente inicia a decolorarlo mientras que cuando se encuentra sobre un medio sin nutrientes (agar bacteriológico) el hongo no crece pero si decolora, sugiriendo que este mecanismo lo hace como respuesta en busca de nutrientes, produciendo hifas o estructuras de reproducción para encontrarlos generando biomasa que no es visible a simple vista pero a fin le permite decolorar el medio. En cuanto a la máxima concentración que el hongo es capaz de decolorar es de 300mg/L en placa (datos no mostrados).

Por último al experimenta en un sistema continuo ambas biomasas CT+Pc mostro un efecto potencializado al incrementar la capacidad para decolorar, permitiendo que una mayor cantidad del colorante sea retenido en la columna en conjunto mediante el proceso de biosorción por la cascara y degradación por parte del hongo ya que la temperatura favoreció el proceso tanto por el proceso de biosorción y degradación. Los resultados de los modelos matemáticos implementados muestran que el modelo de Yoon-Nelson mostro un mejor ajuste, lo cual describe mejor el comportamiento dinámico de la parte inicial de la curva de ruptura, lo que indica que el proceso es óptimo para remover el 50% del colorante a un tiempo de operación aceptable. Así mismo, los modelos de Dosis-Respuesta señalan una correlación adecuada con los datos experimentales para el proceso de remoción del colorante AD71. Por otro lado si comparamos la capacidad máxima de retención de colorante por gramo de cascara registrado en el sistema tipo lote, este es mayor que el registrado en el sistema continuo de columna q_t 5.37313433 q_o 1.836750385 lo cual sugiere que debido a que en el sistema tipo lote el tiempo en contacto con el colorante es mayor que en la columna.

9 CONCLUSIONES GENERALES

En la hipótesis de este proyecto se consideró que *Phanerochaete chrysosporium* inoculado sobre cáscara de tamarindo era capaz de remover el colorante Azul Directo 71 en disoluciones acuosas. Desde ese punto, la hipótesis se cumplió ya que el hongo fue capaz de crecer sobre la cascara de tamarindo usándola como fuente de carbono para su crecimiento lo que permitió decolorar los medios contaminados con AD71. Se detectó que en conjunto ambas biomásas incrementan la capacidad para remover el colorante ya sea en sistemas discontinuos de soluciones acuosas o en un sistema continuo. La presencia de un sustrato lignocelulosico es esencial para el crecimiento del hongo lo cual se ve reflejado en su capacidad para decolorar. La concentración del colorante juega un papel importante para el proceso de decoloración; concentraciones elevadas inhiben la capacidad de crecimiento del hongo y por lo tanto para decolorar, concentraciones bajas e intermedias son decoloradas por el hongo. El proceso de remoción se ve involucrado inicialmente por un proceso de biosorción por parte de la biomasa del hongo, acompañado de una degradación hasta el final del proceso.

Por otro lado al evaluar la capacidad de remoción de AD71 por el proceso de biosorción mediante la cáscara de tamarindo natural, mostro ser un biosorbente mediamente eficaz al remover el 50% del colorante en un tiempo de equilibrio de 120 min sin modificación de la misma. El pH en el proceso es un factor importante ya que a pH ácidos incrementa porcentaje de remoción. Los grupos funcionales que se involucran el proceso son: carboxilo, carbonilo y aminas, característicos de residuos orgánicos.

Por su parte al evaluar la capacidad de remoción de CT+Pc mediante la decoloración en un proceso tipo batch se detectó que las concentraciones a decolorar son mayores, cercanas a las concentraciones de una industria en comparación que en el proceso de biosorción, sin embargo los tiempos de contacto son mucho mayores. Por el contrario en un sistema de placa sin nutrientes el tiempo requerido para la decoloración disminuye, así como en concentración de AD71 pero de igual manera es eficiente.

Al evaluar el sistema de columnas, se detectó el mismo comportamiento que el los experimentos anteriores el cual incrementó al estar en contacto la biomasa mixta con AD71. Sin embargo al ser un sistema continuo similar a lo que se encuentra en una industria real, el tiempo de contacto es menor por lo que la concentración de la solución de AD71 a tratar es menor, sin embargo evaluando el comportamiento de la columna mostro tener un tiempo de operación aceptable comparado con sistemas similares en otros estudios. Por lo cual demuestra ser un sistema eficiente en cuanto a tiempo de operación aunque no en concentración de AD71 a remover.

Finalmente se concluye que no existe un método para lograr la remoción de colorantes completamente por un único proceso, donde se conjunte aspectos económicos, técnicos y ambientales para su aplicación. Por otro lado si se puede llegar a al objetivo de remover el color al combinarse dos o tres tratamientos, lo cual potencializa el proceso además de ser económicos y amigables con el ambiente, como en el caso de este estudio.

10 RECOMENDACIONES O PERSPECTIVAS DEL PROYECTO

Las recomendaciones son dirigidas en cuestión de dar continuidad de este trabajo, ya que quedan algunas cuestiones que serían importantes evaluar para completar este trabajo de investigación en varios aspectos.

- Identificar las enzimas presentes en los medios después del proceso de decoloración así como evaluar la toxicidad de los productos resultantes de la decoloración en organismos acuáticos.
- Se recomienda analizar la proporción en que ocurren los procesos de biosorción y degradación en los sistemas.
- Cuantificar la producción de biomasa del hongo resultante después de los procesos de decoloración.
- Experimentar con agua real provenientes de una industria y experimentar este tratamiento con otros colorantes utilizados en la industria textil.
- Modificar la cáscara de tamarindo químicamente con el fin de incrementar su capacidad en el proceso de biosorción.

11. LITERATURA CITADA

- Aguilar, A. S., Cortés, M. R., Martínez, F.H.E., Alfaro, C.V.R., Bartolomé, C.M.C. (2009). **Uso de residuos de naranja (*Citrus sinensis*) y tamarindo (*Tamarindus indica*) como biosorbentes en la remoción de plomo, cadmio y zinc de agua contaminadas.** Memorias del 5º Congreso Estatal de Ciencia y Tecnología, Morelia, Michoacán, México.
- Aguilar-Ávila, D.S. (2010). **Uso de residuos de Naranja (*Citrus sinensis*) y tamarindo (*Tamarindus indica*) como biosorbentes en la remoción de cadmio, plomo y zinc de aguas contaminadas.** Tesis de Licenciatura, Facultad de Químico Farmacobiología. UMSNHo.
- Alencar, W. S., Acayanka, E., Lima, E. C., Royer, B., de Souza, F. E., Lameira, J., & Alves, C. N. (2012). **Application of *Mangifera indica* (mango) seeds as a biosorbent for removal of Victazol Orange 3R dye from aqueous solution and study of the biosorption mechanism.** *Chemical Engineering Journal*, 209, 577-588.
- Altamirano corona M.F.(2017) **Evaluación del proceso de coagulación-floculación de los colorantes Azul Directo 71 y Verde Básico 4 utilizando un coagulante de Moringa oleifera y nanofibras de celulosa** Tesis de maestria. UMSNH.
- Arrieta, A. R. A., Toro, J. D. O., & De la Rosa, J. E. M. (2017). **Remoción de cromo hexavalente de soluciones acuosas usando cáscara de yuca (*Manihot esculenta*): Experimentos en columna.** *INGE CUC*, 13(1), 36-46.
- Alvarado Jiménez Montolla, Jesús. (2011). **Structural modification of extracted lignin from iow rank for manufaccturation of synthetic Woods.** *Revista Tecnura*, 15 (28):68-82.
- Boumaza, S., Kaouah, F., Hamane, D., Trari, M., Omeiri, S., & Bendjama, Z. (2014). **Visible light assisted decolorization of azo dyes: direct red 16 and direct blue 71 in aqueous solution on the p-CuFeO 2/n-ZnO system.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 393, 156-165.
- Bulut, Y., Gözübenli, 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(1), 300-306.

- Cardona, M., Osorio, J., & Quintero, J. (2009). **Degradación de colorantes industriales con hongos ligninolíticos**. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (48), 27-37.
- Cortazar-Martínez, A., González-Ramírez, C. A., Coronel-Olivares, C., Escalante-Lozada, J. A., Castro-Rosas, J., & Villagómez-Ibarra, J. R. (2012). **Biotecnología aplicada a la degradación de colorantes de la industria textil**. *Universidad y ciencia*, 28(2), 187-199.
- Cortez, M. R. (2007) **Efecto de la modificación de una zeolita mexicana en la sorción de Co y 4clorofenol**. Tesis de doctorado. UAEM. Toluca, estado de México.
- Crittenden, B., & Thomas, W. J. (1998). **Adsorption technology and design**. Elsevier.
- Cuevas, L., Herrera, M.L. & Santa María, L. (1991). **Métodos de microscopía electrónica de barrido**. In: **Técnicas de inmunocitoquímica en microscopía electrónica**. (Durfort M., Vilaró S., Renau J. & Serratosa J., eds.). pp: 253-267. Barcelona, Universitat de Barcelona.
- Domínguez Bella, S., & Morata Céspedes, D. A. (1995). **Aplicación de las técnicas mineralógicas y petrológicas a la arqueometría. Estudio de materiales del dolmen de Alberite** (Villamartín, Cádiz).
- Dudamel, D., Wilmer J., Wolbert, D., Cazeaudumec, Y.R. 2010. **Modelado de la cinética de adsorción de plaguicidas en fase acuosa sobre carbón activado considerando efectos de la temperatura**. *Interciencia*, 35:255-262.
- Ertugay, N., & Acar, FN (2013). **Eliminación de la DQO y el color de las aguas residuales de tinción azoiana Direct Blue 71 mediante la oxidación de Fenton: Estudio cinético**. *Arabian Journal of Chemistry*.
- Bosco, F., Mollea, C., & Ruggeri, B. (2017). **Decolorization of Congo Red by Phanerochaete chrysosporium: the role of biosorption and biodegradation**. *Environmental technology*, 38(20), 2581-2588.
- Foo L. P. Y., Tee C. Z., Raimy N. R., Hassell D. G. Lee L. Y. 2011. **Potential Malaysia agricultural waste materials for the biosorption of cadmium (II) for aqueous solution**. *Clean Techn Environ Policy*. 14.273-280.

- García, J. C. V., Rodríguez, K. A. F., López, F. G., Pérez, E. G., Rosado, O. R., & Rosas, F. H. (2016). **Sistemas de manejo y comercialización de tamarindo (*Tamarindus indica* L.) en tres municipios de Veracruz**. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 3(6), 1217-1230.
- Geethamani, C. K., Ramesh, S. T., Gandhimathi, R., & Nidheesh, P. V. 2013. **Fluoride sorption by treated fly ash: kinetic and isotherm studies**. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 15(3), 381-392.
- Giles, Charles H. and Smith David. (1973) **A General Treatment And Classification Of The Solute Adsorption Isotherm I. Theoretical**. *Journal Of Colloid And Interfacial Science*, Vol 47, N°3, June. 755-765.
- Hernandez, L. (2014). **Cobalt separation present in aqueous solution using shell tamarind as bio sorbent**. *Tesis de licenciatura. Tecnológico De Estudios Superiores De San Felipe Del Progreso*.
- King P., N. Rakesh, S. Beenclahari, K. Prasanna y V. S. R. K. Prasad. (2007). **Removal of lead from aqueous solution using *Syzygium Cumini* L: Equilibrium and kinetic studies**. *Journal of Hazardous Materials* 142(1-2): 340-347.
- Knapp, J. S. (2001). **Use of wood-rotting fungi for the decolorization of dyes and industrial**. *Fungi in bioremediation*, (23), pag 242-245.
- Kuhad R.C., Sood N., Tripathi K.K., Singh A. y Ward O.P., (2004). **Developments in microbial methods for the treatment of dye effluents**. *Adv. Appl. Microbiol.*, 56, 185-213.
- Lazcano, H. M. A*, Navarro-Cruz, A.R., Dávila, M. R., Ávila S. S. R. González S.F., **Estudio de las Propiedades Antimicrobianas del Tamarindo (*Tamarindus indica*)** VII Congreso Nacional de Ciencia de los Alimentos y II Foro de Ciencias y Tecnología de Alimentos.
- Marín-Rangel, V. M., Cortés-Martínez, R., Cuevas Villanueva, R. A., Garnica-Romo, M., & Martínez-Flores, H. E. (2012). **As (V) biosorption in an aqueous solution using chemically treated lemon (*Citrus aurantifolia* swingle) residues**. *Journal of Food Science*, 77(1), T10-T14.

- Marín-Rangel, V. M. (2011). **Biosorción de arsénico (V) en biomasa de Trichoderma atroviride cultivada sobre residuos de limón criollo (Citrus aurantifolia var. swingle)**. Tesis de maestría. UMSNH.
- Martín Lara María A. (2008). **Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados. Tesis Doctoral en Ciencia y Tecnología del Medio Ambiente. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. 424pp.**
- Martínez Montes Mónica, (2015). **Biosorción de Rojo Remazol sobre semilla de guayaba modificada y su degradación por *Phanerochaete chrysosporium***. Tesis Maestría. UMSNH.
- Moos, A. A. H. 1980. **The chemist and the environment. Chemistry and Industry.** 807-811pp.
- Nava, Rosales Selene I., Cuevas, Villanueva Ruth A. y Cortés, Martínez Raúl. **Remoción del colorante azul directo 71 de soluciones acuosas mediante esferas de alginato de calcio.** Proyecto apoyado por ITM, UMSNH.
- Nigam, P., Armour, G., Banat, I.M., Singh, D., Marchant, R., (2000). **Physical removal of textile dyes and solid state fermentation of dyeadsorbed agricultural residues. Bioresour.Technol. (72): 219-226.**
- Obelholser K. y J. McGarrity. 1992. **Interaction of metals and protons with algae. III: Marine algae, with emphasis on lead and aluminum. Environmental Science and Technology. 26(3): 496-502.**
- Orozco, S. M. 2001. **El cultivo del tamarindo (*Tamarindus indica* L.), en el trópico seco de México.** INIFAP-SAGARPA. Campo Experimental Tecomán. Colima. México. (7): 89.
- Ortega, G. C. (2013). **Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular. Prospectiva, 11(1), 66-75.**
- Özer, A., Özer, D., & Özer, A. (2004). **The adsorption of copper (II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. Process Biochemistry, 39(12), 2183-2191.**
- Páez-Peñuñuri, M. E., Mercado-Mercado, G., Blancas-Benitez, F. J., Villegas-González, R. B., & Sáyago-Ayerdi, S. G. (2016). **Compuestos Bioactivos Y Propiedades Saludables Del Tamarindo (*Tamarindus Indica* L)/Bioactive Compounds And Health Properties Of Tamarind (*Tamarindus Indica* L). Biotecnia, 18(1), 10-21.**

- Pakshirajan, K., & Kheria, S. (2012). **Continuous treatment of coloured industry wastewater using immobilized *Phanerochaete chrysosporium* in a rotating biological contactor reactor.** *Journal of environmental management*, 101, 118-123.
- Park, D., Yun, Y-S., Park J.M. 2010. **The past, present, and future trends of biosorption.** *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15:86-102.
- Pinzón-Bedoya, M. L., & Vera Villamizar, L. E. (2009). **Kinetic modeling biosorption of Cr (III) using orange shell.** *Dyna*, 76(160), 95-106.
- Quintero, J., Cardona, M., & Osorio, J. (2013). **Degradación de colorantes industriales con hongos ligninolíticos.** *Revista Facultad de Ingeniería*, (48), 27-37.
- Recepoğlu, Y. K., Kabay, N., Ipek, I. Y., Arda, M., Yüksel, M., Yoshizuka, K., & Nishihama, S. (2018). **Packed bed column dynamic study for boron removal from geothermal brine by a chelating fiber and breakthrough curve analysis by using mathematical models.** *Desalination*, 437, 1-6.
- Rita de Cássia, M., de Barros Gomes, E., Pereira, N., Marin-Morales, M. A., Machado, K. M. G., & de Gusmão, N. B. (2013). **Biotreatment of textile effluent in static bioreactor by *Curvularia lunata* URM 6179 and *Phanerochaete chrysosporium* URM 6181.** *Bioresource technology*, 142, 361-367.
- Ruza Tarro Felipe. (1993). **Tratado universal del medio ambiente.** Editorial Rezza Editores. España. (Primera edición) León, Guanajuato.
- Ruiz Mora Maria Soledad (2018) **Remoción de arsenico mediante un composito de alginato modificado con nanoparticulas de hierro.** Tesis Maestría. UMSNH.
- Sangeeta, P., Kheria, S., & Pakshirajan, K. (2011). **Biodecolourization of real textile industry wastewater using white rot fungus, *Phanerochaete chrysosporium*.**
- SIACON. 2011. **Sistema de información agropecuaria de consulta.** <http://www.siap.gob.mx>. Fecha de consulta: 18/01/2018.
- Solís. M., Solís. A. Pérez. H. I. Manjarrez. N. and Flores. M. 2012. **Microbial decolouration of azo dyes: A review.** *Process Biochemistry* 47: 1723-1748.

- Solís, M., Gil, J. L., Solís, A., Pérez, H. I., Manjarrez, N. y Perdomo, M. (2013). **El proceso de sedimentación como una aplicación sencilla para reducir contaminantes en efluentes textiles.** *Revista mexicana de ingeniería química*, 12(3), 585-594.
- Sylvia, N., Hakim, L., & Fardian, N. (2018). **Adsorption performance of fixed-bed column for the removal of Fe (II) in groundwater using activated carbon made from palm kernel shells.** In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 334, No. 1, p. 012030). IOP Publishing.
- Sousa, F.L., Daniel-da-Silva, A.L., Silva, N.J.O. & Trindade T. (2015). **Bionanocomposites for Magnetic Removal of Water Pollutants.** *Eco-friendly Polymer Nanocomposites*, 74. DOI 10.1007/978-81-322-2473-0_9.
- Valencia-Leal Selene (2017) **Remoción de fluoruros de soluciones acuosas mediante micropartículas de semillas de guayaba magnetizadas y funcionalizadas.** Tesis Maestría. UMSNH.
- Vega G. S. 2001. **Riesgo sanitario ambiental por la presencia de arsénico y fluoruros en los acuíferos de México.** México.
- Velazquez Fuerte Yesenia, (2015). **Decoloracion en solucion acuosa del colorante Azul Directo 71 mediante la reaccion de fenton.** Tesis Maestria. UMSNH.
- Verma, P., & Madamwar, D. (2002). **Production of ligninolytic enzymes for dye decolorization by cocultivation of white-rot fungi *Pleurotus ostreatus* and *Phanerochaete chrysosporium* under solid-state fermentation.** *Applied biochemistry and biotechnology*, 102(1-6), 109-118.
- Vilaseca Vallvé, M. M., López Grimau, V., Gutiérrez Bouzán, M. C., & Crespi Rosell, M. (2015). **Métodos de eliminación del color en efluentes de tintura textil.** *Revista de Química e Industria Textil*, (212), 22-26.
- Wawrzkievicz, M. (2014). **Anion-exchange resins for CI Direct Blue 71 removal from aqueous solutions and wastewaters: Effects of basicity and matrix composition and structure.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(29), 11838-11849.
- Weber, W. J., & Smith, E. H. (1987). **Simulation and design models for adsorption processes.** *Environmental science & technology*, 21(11), 1040-1050.
- Yesilada O, Cing S, Birhanli E, Apohan E, Asma D, Kuru F (2010) **The evaluation of pre-grown mycelial pellets in decolorization of textile dyes during repeated batch process.** *World J. Microbiol. Biotechnol.* 26: 33-39.

- Yonni F., Fasoli H., Gai M. y Álvarez H. (2008). **Estudio de la biodegradabilidad y ecotoxicidad sobre colorantes textiles**. *Higiene y Sanidad Ambiental*, 8: 331-334.
- Vallejo Cuzco, Á. G. (2017). **Evaluación de la eficacia del hongo *Phanerochaete chrysosporium* en la biodegradación de colorantes azoicos del efluente de la industria textil** (Bachelor's thesis, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo).
- Villa, Y., & Espín, N. (2012). **Determinación de la cinética de crecimiento del hongo *Phanerochaete chrysosporium* en residuos lignocelulósicos y determinación de la actividad ligninoperoxidásica**. *Revista Politécnica*, 31.
- Zhi, L., & Baoping, H. (2008). **White-rot fungus growth conditions and its metabolic kinetic models**. *Agricultural Science and Technology*.