



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

*“Remoción de colorantes textiles AD71 y VB4 presentes en
solución acuosa mediante micropartículas de semilla de guayaba
(*Psidium guajava L.*) magnetizadas”*

TESIS

Para obtener el grado de:

Maestra en Ciencias en Ingeniería Química

TESIS presentada por:

Ing. Kathia Amital Lemus Sagrero

Director de tesis: Dr. Rafael Huirache Acuña (FIQ, UMSNH)

Co-director de tesis: Dr. Raúl Cortés Martínez (QFB, UMSNH)

Morelia, Mich.

Febrero 2020

AGRADECIMIENTOS

**¡MUCHAS GRACIAS A MI FAMILIA, AMIGOS Y DOCTORES
QUE ME APOYARON DURANTE ESTE PROCESO!**

CONTENIDO

	Nombre	Página
Lista de Figuras		IV
Lista de Tablas		VI
Nomenclatura		VII
RESUMEN		IX
ABSTRACT		X

Capítulo	Nombre	Página
I	INTRODUCCIÓN	1
II	JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	2
III	MARCO TEÓRICO	3
	3.1 El agua y su contaminación	3
	3.1.1. Industria textil	4
	3.1.1.1 La industria textil en México	4
	3.1.1.2 Contaminación del agua por colorantes textiles	4
	3.1.1.2.1 Colorante azul directo 71	5
	3.1.1.2.2 Colorante verde malaquita	5
	3.2. Métodos de remoción de colorantes presentes en solución acuosa	6
	3.2.1 Tratamientos fisicoquímicos	7
	3.2.1.1. Adsorción	8
	3.3. Biosorción	8
	3.3.1 Factores que afectan la biosorción	9
	3.3.2 Precursores del material biosorbente	10
	3.3.2.1 Celulosa	10
	3.3.2.2 Hemicelulosa	10
	3.3.2.3 Lignina	10
	3.3.3. Fuentes de obtención de celulosa	11
	3.3.3.1 Semillas de guayaba como precursor para biosorbente	12
	3.4 Procesos de pretratamiento del biosorbente	13
	3.4.1 Separación magnética	14
	3.5 Cinética de biosorción	14
	3.6 Modelos que describen la cinética de biosorción	15
	3.6.1 Modelo cinético de primer orden (Lagergren)	15
	3.6.2 Modelo de Elovich	16
	3.6.3 Modelo de pseudo-segundo orden	16
	3.7 Equilibrios de biosorción	16
	3.8 Modelos que describen las isotermas de biosorción	17
	3.8.1 Modelo de Langmuir	17
	3.8.2 Modelo de Freundlich	18
	3.8.3 Modelo de Langmuir-Freundlich	18
	3.9 Desorción	19
IV	ANTECEDENTES	20



	4.1 Materiales magnéticamente modificados	20
	4.2 Remoción de los colorantes verde básico 4 y azul directo 71	21
V	HIPÓTESIS	23
VI	OBJETIVOS	24
	6.1 Objetivo general	24
	6.2 Objetivos específicos	24
VII	METODOLOGÍA	25
	7.1 Preparación del biosorbente	25
	7.2 Magnetización	25
	7.2.1 Micropartículas de óxido de hierro	25
	7.2.2 Magnetización de las micropartículas de semilla de guayaba	25
	7.3 Caracterización del material	25
	7.3.1 Determinación del potencial Zeta	25
	7.3.2 Punto de carga cero (PCC)	26
	7.3.3 Sitios ácidos totales y sitios básicos totales	26
	7.3.4 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)	27
	7.3.5 Microscopía electrónica de barrido	27
	7.3.6 Difracción de rayos X	27
	7.3.7 Análisis Termogravimétrico	27
	7.3.8 Fisisorción de nitrógeno	27
	7.4 Cinética de biosorción	28
	7.5 Dosis de biosorbente	28
	7.6 Influencia del pH	28
	7.7 Isotermas de biosorción	29
	7.8 Desorción de colorante VB4	29
	7.8.1 Solventes para la desorción de colorante VB4	29
	7.8.2 Utilización de metanol como solvente para desorción de VB4 biosorbido en SGM a 25°C	29
	7.8.3 Utilización de metanol como solvente para desorción de VB4 a 35°C	30
	7.8.4 Utilización de agua desionizada como solvente para desorción de VB4 a 25°C	30
	7.8.5 Utilización de agua como solvente para desorción de VB4 a 35°C	30
VIII	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
	8.1 Caracterización	31
	8.1.1 Caracterización de potencial Z y punto de carga cero (PCC)	31
	8.1.2 Caracterización de SAT y SBT	32
	8.1.3 Caracterización FTIR	34
	8.1.4 Caracterización se microscopia electrónica de barrido (SEM)	38
	8.1.5 Caracterización DRX	41
	8.1.6 Caracterización de análisis Termogravimétrico	43
	8.1.7 Caracterización BET	44
	8.2 Cinéticas de biosorción de colorantes biosorbidos en SGM	46
	8.2.1 Cinética de biosorción de AD71	46
	8.2.2 Cinética de biosorción de AD71 ajustada a modelos matemáticos.	47



8.2.3 Cinética de biosorción de VB4	49
8.2.4 Cinética de biosorción de VB4 ajustada a modelos matemáticos	50
8.3 Dosis de biosorbente	52
8.3.1 Dosis de biosorbente para colorante AD71	52
8.3.2 Dosis de biosorbente para colorante VB4	53
8.4 Influencia de Ph	54
8.4.1 Influencia de pH de colorante azul directo 71 (AD71)	54
8.4.2 Influencia de pH para VB4	55
8.5 Isotermas de biosorción de colorantes	56
8.5.1 Isotermas de biosorción de colorante AD71	56
8.5.2 Isotermas de biosorción de colorante AD71 ajustadas a modelos matemáticos	56
8.5.3 Isotermas de biosorción de colorante VB4	57
8.5.4 Isotermas de biosorción de colorante VB4 ajustadas a modelos matemáticos	58
8.6 Disolventes para la desorción de VB4	59
8.6.1 Desorción de VB4 con metanol o agua a 25°C	61
8.6.2 Desorción de VB4 con metanol o agua a 35°C	62
IX CONCLUSIONES	64
X BIBLIOGRAFÍA	65



LISTA DE FIGURAS

<i>Número</i>	<i>Nombre de figura</i>	<i>Página</i>
Figura 1	Estructura molecular del azul basico 71.	5
Figura 2	Estructura molecular del colorante verde Malaquita.	6
Figura 3	Estructura molecular de la celulosa.	10
Figura 4	Estructura de Lignina.	11
Figura 5	Proceso de transporte de adsorción.	15
Figura 6	Modelos de isotermas de sorción más comunes	17
Figura 7	Potencial Z de la semilla de guayaba natural (SGN) y de la semilla de guayaba magnetizada (SGM)	32
Figura 8	Principales grupos oxigenados.	34
Figura 9	FTIR de la semilla de guayaba natural y magnetizada.	35
Figura 10	FTIR de la semilla de guayaba magnetizada A) con biosorción de colorante AD71 B) FTIR de SGM	37
Figura 11	. FTIR de la semilla de guayaba magnetizada A) con biosorción de colorante AD71 B) FTIR de SGM	38
Figura 12	Microscopía electrónica de barrido SGN (A1, B1), y de SGM (A2, B2)	39
Figura 13	Microscopia electrónica de barrido de SGM con mapeo elemental. A) Área donde se hizo el mapeo elemental en la microscopia a 1000x, B) Mapeo del elemento de Fe y C) Mapeo del elemento de O.	39
Figura 14	EDS de la SGN; A) EDS y B) Porcentajes en peso de los componentes.	40
Figura 15	EDS de SGM; A) EDS y B) Porcentajes en peso de los componentes.	41
Figura 16	Difractograma de la síntesis de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en el microondas Synthos comparado con el patrón RRUFF R061111.9.	42
Figura 17	Difractograma A) semilla de guayaba natural (SGN) y B) semilla de guayaba magnetizada (SGM).	43
Figura 18	Análisis Termogravimétrico de la semilla de guayaba.	44
Figura 19	Análisis de fisisorción de nitrógeno de la semilla de guayaba natural A) mesoporos, B) microporos.	45
Figura 20	Tipos de isotermas de fisisorción de nitrógeno.	45
Figura 21	Esquema de proceso de adsorción y desorción de nitrógeno en SGN.	46
Figura 22	Decaimiento de la concentración con respecto al tiempo; agitación 150 rpm y concentración inicial de 10ppm.	47
Figura 23	Cinética de biosorción de AD71 ajustada a un modelo matemático de primer orden.	48



Figura 24	Cinética de biosorción de AD71 ajustada a un modelo matemático de pseudo-segundo orden; 150rpm y concentración inicial de 10ppm.	48
Figura 25	Decaimiento de la concentración con respecto al tiempo; agitación 150 rpm y concentración inicial de 10ppm.	50
Figura 26	Cinética de biosorción de VB4 ajustada a un modelo matemático de primer orden.	50
Figura 27	Cinética de biosorción de AD71 ajustada a un modelo matemático de pseudo-segundo orden; 150rpm y concentración inicial de 10ppm.	51
Figura 28	Influencia de dosis de biosorbente en la remoción del colorante AD71.	53
Figura 29	Influencia de dosis de biosorbente en la remoción del colorante VB4.	53
Figura 30	Influencia de pH en la biosorción del colorante AD71 en el material de SGM.	54
Figura 31	Influencia de pH de verde básico 4 en la biosorción de SGM.	55
Figura 32	Isotermas de biosorción de colorante AD71 ajustadas a un modelo matemático de Freundlich.	57
Figura 33	Isotermas de biosorción de colorante VB4 ajustadas a un modelo matemático de Freundlich.	58
Figura 34	Porcentaje de desorción del colorante VB4 presente en SGM utilizando agua o metanol a 25°C.	61
Figura 35	Porcentaje de desorción del colorante VB4 presente en SGM utilizando agua o metanol a 35°C.	63



LISTA DE TABLAS

<i>Número</i>	<i>Nombre de tabla</i>	<i>Página</i>
Tabla 1.	Principales usos del colorante verde Malaquita.	6
Tabla 2.	Procesos fisicoquímicos para el tratamiento de aguas residuales.	7
Tabla 3.	Factores que afectan a la biosorción.	9
Tabla 4.	Tipos de fuentes de obtención de celulosa.	12
Tabla 5.	Composición química de la semilla de guayaba.	13
Tabla 6.	Análisis de punto de carga cero de la semilla de guayaba.	32
Tabla 7.	Concentración de SAT y SBT del biosorbente.	33
Tabla 8.	Análisis FTIR, grupos funcionales presentes en la semilla de guayaba y su respectiva longitud de onda.	36
Tabla 9.	Cinética de biosorción de colorante AD71 ajustada a modelos matemáticos.	49
Tabla 10.	Cinética de biosorción de colorante VB4 ajustada a modelos matemáticos.	52
Tabla 11.	Isotermas de biosorción de AD71 ajustada al modelo matemático de Freundlich.	57
Tabla 12.	Isotermas de biosorción de VB4 ajustada al modelo matemático de Freundlich.	59
Tabla 13.	Pruebas de distintos disolventes para la desorción de colorante VB4 presente en SGM.	60



NOMENCLATURA

<i>Abreviatura</i>	<i>Significado</i>
SGN	Semilla de Guayaba Natural
SGM	Semilla de Guayaba Magnetizada
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
SAT	Sitios Ácidos Totales
SBT	Sitios Básicos Totales
PCC	Punto de Carga Cero
TGA	Análisis Termogravimétrico
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
AD71	Azul Directo 71
VB4	Verde Básico 4
VM	Verde Malaquita
DRX	Difracción de Rayos X
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
q_e	Capacidad de adsorción en el equilibrio
C_e	Concentración en el equilibrio
R	Regresión de modelo ajustado
q_m	Máxima capacidad de biosorción
B	Constante relacionada con la energía libre de biosorción
N	Es una constante de la intensidad de sorción
K_f	Constante de la capacidad relativa de biosorción del biosorbente
K_1 y K_2	Constante de velocidad de biosorción



BD71

Blue Direct 71

GB4

Green Basic 4



RESUMEN

Remoción de colorantes textiles AD71 y VB4 presentes en soluciones acuosas mediante micropartículas de semillas de guayaba (*Psidium guajava L.*) magnetizadas

Kathia Amital Lemus Sagrero

División de estudios de posgrado de la facultad de ingeniería química

Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

PALABRAS CLAVE: Biosorción, biosorbente magnetización, caracterización, cinética.

Las problemáticas causadas por los colorantes textiles en los mantos acuíferos han sido de gran interés debido a las consecuencias que estos pueden causar a la salud humana y ambiental. Debido a ello, se han estudiado diversos métodos para la remoción de dichos colorantes, un método útil, eficaz y de bajo costo es la biosorción. La propuesta de un biosorbente a partir de la semilla de guayaba modificada mediante impregnación química de magnetita para su fácil retención posterior al proceso de biosorción, es una alternativa atractiva en dicho ámbito. En el presente estudio, se obtuvieron parámetros básicos de cinética y equilibrio de biosorción bajo distintas condiciones experimentales en soluciones acuosas de los colorantes. Los resultados demuestran que los materiales se ajustan a la cinética de pseudo segundo orden con regresión de 0.9942 para ambos colorantes. Adicionalmente, se realizaron caracterizaciones de la superficie de las micropartículas, mediante la técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y cuantificación del área superficial específica por el método BET. Además, se realizaron isotermas de ambos colorantes a 25°C con distintas concentraciones y se ajustaron al modelo de Freundlich, para describir adecuadamente el proceso de biosorción de colorantes para el material biosorbente bajo estudio. El modelo anterior permitió determinar el tipo de proceso de adsorción se sigue en este tipo de material: de tipo multicapa y quimisorción. Obteniendo una capacidad máxima de adsorción de 280.3956 mg/g de colorante AD71 mientras que para el colorante VD4 se obtuvo 294.3377 mg/g.



ABSTRACT

Removal of DB71 and BG4 textile dyes present in aqueous solutions using microparticles of magnetized guava seeds (*Psidium guajava L.*)

Kathia Amital Lemus Sagrero

Division of postgraduate studies faculty of chemical engineering

Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

KEY WORDS: Biosorption, biosorbent magnetization, characterization, kinetics

The problems caused by textile dyes in aquifers have been of great interest due to the consequences they can cause to human and environmental health. Due to this, various methods for the removal of such dyes have been studied, a useful, efficient and low cost method is biosorption. The proposal of a biosorbent from the guava seed modified by chemical impregnation of magnetite for easy retention after the biosorption process, is an attractive alternative in this area. In the present study, basic parameters of kinetics and biosorption equilibrium were obtained under different experimental conditions in aqueous solutions of the dyes. The results show that the materials conform to the pseudo second order kinetics with regression of 0.9942 for both dyes. Additionally, microparticle surface characterizations were performed, using the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) technique, Scanning Electron Microscopy (SEM) and quantification of the specific surface area by the BET method. In addition, isotherms of both dyes were performed at 25 ° C with different concentrations and adjusted to the Freundlich model, to adequately describe the process of biosorption of dyes for the biosorbent material under study. The previous model allowed to determine the type of adsorption process followed in this type of material: multilayer and chemisorption type. Obtaining a maximum adsorption capacity of 280.3956 mg / g of DB71 dye while for BG4 dye 294.3377 mg / g was obtained.



CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN



Capítulo I

INTRODUCCIÓN

Existen muchas técnicas que se han desarrollado para la remoción de colorantes en mantos acuíferos. La técnica de adsorción se considera como una de las más prometedoras, ya que resulta ser económica y fácil de usar respecto a los tratamientos biológicos o químicos. Actualmente las investigaciones se centran en mejorar y desarrollar nuevas tecnologías de tratamiento por adsorción, con adsorbentes novedosos para la disminución y remoción de los niveles de colorantes en aguas superficiales y subterráneas, principales fuentes de abastecimiento de agua potable.

La presencia de colorantes en mantos acuíferos provoca mal aspecto, además pueden tener efectos agudos y/o crónicos sobre los organismos expuestos; también pueden disminuir la población de peces y algas debido a su alto contenido de nitrógeno y agotar el contenido de oxígeno disuelto en el agua (Trujillo-Reyes y col., 2010).

La producción anual de colorantes es de alrededor de 700,000 toneladas. La industria textil utiliza cerca de 10,000 diferentes tintes, entre ellos el azul que es importante en el teñido de pantalones de mezclilla (García-Morales y col., 2013). Se estima que del 10 al 15% de los colorantes se pierden en el efluente durante el proceso de teñido de telas. Además, algunos colorantes, sus precursores y algunos de subproductos de reacción son cancerígenos, por lo que el tratamiento de sus efluentes es importante para la protección de los cuerpos de agua (Gutiérrez-Segura y col., 2009). Debido a que una proporción de los colorantes no son directamente tóxicos para los organismos vivos, pero la fuerte coloración que generan a los medios de descarga puede llegar a suprimir los procesos fotosintéticos, por lo que su presencia debe ser controlada (Trujillo-Reyes y col., 2010).

La separación magnética ha sido considerada como un método eficaz para la separación de fases sólido-líquido y se ha aplicado a tratamiento de aguas residuales y en el control de la contaminación ambiental (Peng Wang y col., 2015).

La semilla de la guayaba es un producto de deshecho producido a partir de su procesamiento y no tiene valor económico. Las semillas representan aproximadamente el 5% de la fruta seca (Rahman y Saad, 2003) y consisten en 31.4% de celulosa, 14.3% hemicelulosa, 40.2% de lignina, 6.96% de compuestos solubles, 6.51% de humedad y una cantidad insignificante de cenizas (Bourgeois y col., 1998).

En esta investigación se realizará un estudio de la remoción de colorantes textiles a partir de micropartículas de semilla de guayaba magnetizadas. Lo anterior permitirá valorar si este residuo tratado químicamente es factible para ser utilizado en dicha aplicación.



CAPÍTULO II

JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN



Capítulo II

JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

La industria textil es una de las más importantes de nuestro país. Sin embargo, es una de las que exhiben mayor consumo de agua, y las aguas residuales que se generan contienen gran número de contaminantes de diferente naturaleza. Entre los contaminantes se destacan los colorantes. Estos compuestos se diseñan para ser altamente resistentes, incluso a la degradación microbiana, por lo que son de difícil remoción en las plantas de tratamiento convencionales.

Los colorantes sintéticos en las aguas residuales son difícilmente removidos por los métodos tradicionales; por otro lado, los materiales adsorbentes presentan ventajas para la remoción de dichas sustancias, debido a la comodidad, la facilidad de operación y funcionamiento, bajo costo, disponibilidad local, rentabilidad, eficiencia, y sencillez del diseño.

En este trabajo es importante resaltar que el estudio tiene como finalidad el aprovechamiento de la semilla de guayaba, la cual es considerada como un deshecho sin valor económico industrial; Sin embargo, puede ser utilizado como precursor para la producción del biosorbente, dándole uso para el tratamiento de aguas contaminadas con presencia de colorantes textiles que presentan problemas en los cuerpos de agua.



CAPÍTULO III

MARCO TEÓRICO



Capítulo III

MARCO TEÓRICO

3.1 El agua y su contaminación

El agua es uno de los compuestos más abundantes en la naturaleza cubriendo aproximadamente tres cuartas partes de la superficie terrestre. Además, sus propiedades únicas la hacen esencial para la vida y determinan su comportamiento químico en el ambiente (Peavy y col., 1985; Manahan, 1994).

El estudio del agua considera el transporte, características y composición del agua subterránea, de ríos, lagos, estuarios y océanos; así como el fenómeno que determina la distribución y circulación de especies químicas en agua naturales (Gosselin y col., 2001).

El agua tiene varias propiedades importantes, que son cruciales en su papel como disolvente en varias sustancias como sales, ácidos, bases y compuestos con átomos (H, O y N). En cuanto a las diferentes reacciones o cambios químicos se destacan en la formación de diversas especies químicas, afectando la calidad del agua donde es un factor determinante para el medio ambiente y el bienestar humano (López-Leal, 2009)

La rápida industrialización y urbanización dieron como resultado el aumento de aguas residuales que contienen altas concentraciones de residuos tóxicos. La contaminación del agua es la acción y el efecto de introducir sustancias o incluir condiciones que de modo directo o indirecto impliquen una alteración perjudicial de su calidad en relación con los usos posteriores o con su función ecológica (Ramos, 2014).

Las principales fuentes de contaminación del agua son: actividades agrícolas, instalaciones industriales y uso doméstico, además, el crecimiento de la población y el mal uso de recursos ha agravado el problema de contaminación. La contaminación del agua es causante de enfermedades y muerte en los seres humanos y otras especies, así como las alteraciones en los ecosistemas.

Existen dos fuentes principales de la contaminación del agua: fuentes puntuales y no puntuales. Las fuentes puntuales incluyen fábricas, plantas de tratamiento de aguas residuales, sistemas sépticos y otras fuentes que están descargando contaminantes en las fuentes del agua. Por otro lado, las fuentes no puntuales son más difíciles de identificar, porque no se pueden remontar de nuevo a un lugar en particular. Las fuentes no puntuales incluyen escorrentía o incluso los sedimentos, fertilizantes, productos químicos y los desechos de los animales de granjas, campos, la construcción de sitios y minas (EPA).



Retomando el tema de la fuente puntual de las aguas residuales confirman que la contaminación tiene, generalmente un origen químico. Los principales agentes contaminantes son plaguicidas, hidrocarburos, metales pesados e industrias textiles.

La industria textil es químicamente intensiva, utilizando una cantidad de diferentes productos químicos, desde la tintura de los tejidos, hasta las impresiones y los acabados. Las aguas residuales de estos procesos, a menudo, son tóxicas y pueden contaminar vías fluviales importantes. Estas peligrosas descargas, pueden afectar negativamente la salud humana, la fauna y el medio ambiente.

3.1.1. Industria textil

Dado que la industria textil representa en México uno de los sectores de mayor importancia económica, sin duda debe también considerarse como una de las fuentes contaminantes muy importante y alarmante (López y Guerrero, 1993). Este sector ha estado en constante evolución y crecimiento para dar respuesta a la enorme demanda de las sociedades tanto nacionales como internacionales.

Con lo anterior es de esperarse que el consumo de materias primas, la generación de residuos y las descargas de aguas residuales se incrementen de forma considerable, por ellos, dichas descargas han sido motivo de numerosos estudios, pero de muy escasas estrategias de control de la contaminación y de tratamiento de efluentes. De manera general se puede decir que los productos textiles implican las siguientes fases: la fabricación de fibras para los hilos, la elaboración de las telas (naturales y sintéticas) mediante tejidos, coloración y estampados y la confección del producto final. Todas las etapas anteriores son de vital importancia para la elaboración de la gran diversidad de productos textiles. (Flores, 2004).

3.1.1.1 La industria textil en México

En el siglo XX, esta industria evolucionó considerablemente. De realizarse como actividad artesanal pasó a constituirse en una industria tecnificada, desde la etapa de diseño hasta la comercialización. Durante este proceso de metamorfosis, la tecnología jugó un papel importante, además el diseño y las tendencias de la moda han sido los principales elementos que dictan la pauta en la fabricación de prendas de vestir. La industria mexicana del vestido tiene una gran tradición; su importancia se aprecia principalmente por su contribución al empleo y a la economía de muchas regiones del país. Con la firma del TLCAN esta industria incrementó las exportaciones de prendas de vestir al mercado estadounidense y nuestro país se ubicó en el primer lugar como proveedor de EUA durante 1997-2000.

3.1.1.2 Contaminación del agua por colorantes textiles

Hay varias formas en las que los colorantes causan problemas en el agua; dependiendo del tiempo de exposición y la concentración de colorante; los colorantes pueden tener efectos agudos y/o crónicos sobre los organismos expuestos; también pueden disminuir la población



de peces y algas debido a su alto contenido de nitrógeno y agotar el contenido de oxígeno disuelto en el agua (Trujillo-Reyes y col., 2010).

La producción anual de colorantes es de alrededor de 700,000 toneladas. La industria textil utiliza cerca de 10,000 diferentes tintes, entre ellos el azul índigo que es importante en el teñido de pantalones de mezclilla (García-Morales y col., 2013). Se estima que del 10 al 15% de los colorantes se pierden en el efluente durante el proceso de teñido de telas. Además, algunos colorantes, sus precursores y algunos de subproductos de reacción son cancerígenos, por lo que el tratamiento de sus efluentes es importante para la protección de los cuerpos de agua (Gutiérrez-Segura y col., 2009). Una proporción de los colorantes no son directamente tóxicos para los organismos vivos, pero la fuerte coloración que generan a los medios de descarga puede llegar a suprimir los procesos fotosintéticos, por lo que su presencia debe ser controlada (Trujillo-Reyes y col., 2010).

3.1.1.2.1 Colorante azul directo 71

El colorante de carácter triazo azul Directo 71, es de carga aniónico, implementado para el uso textil; principalmente en el cuero, algodón y papel. Con un peso molecular de 965.94; y su estructura molecular aparece en le Figura 1.

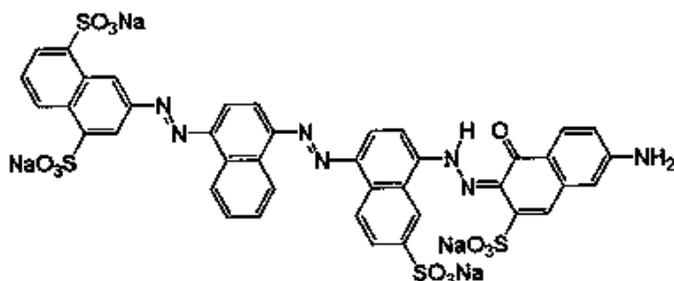


Figura 1. Estructura molecular del azul basico 71.

El azul básico 71 es un colorante azoico, los cuales son los más consumidos y se caracterizan por la presencia de un grupo azo (-N=N-) en la molécula que une, al menos, dos anillos aromáticos. El grupo azo tiene 6 electrones "móviles" (deslocalizados) que a su vez están deslocalizados con los anillos aromáticos adyacentes. Todos los compuestos azoicos son coloreados, pero no todos son útiles como colorantes (Ascensión Sanz Tejedor, 2011).

3.1.1.2.2 Colorante verde malaquita

El verde de malaquita es un colorante. Aunque se llama verde malaquita, este colorante no se prepara a partir de la malaquita mineral, pues el nombre sólo viene de la similitud de color. Tiene uso como colorante y es activo frente a una gran variedad de parásitos externos y agentes patógenos como hongos, bacterias, etc. Su principal aplicación es para el tratamiento contra parásitos protozoos de agua dulce, entre usos como se muestran en la Tabla 1.

La estructura química del colorante es la que se muestra en la Figura 2.



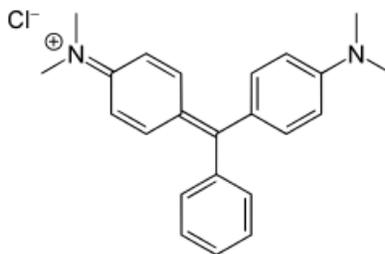


Figura 2. Estructura molecular del colorante verde Malaquita.

Los principales usos de este colorante se muestran en la Tabla 1

Tabla 1. Principales usos del colorante verde Malaquita.

Uso	Manera empleada
Piscicultura	Se utiliza en piscicultura para combatir la enfermedad del punto blanco ó "Ich", causado por un parásito llamado <i>Ichthyophthirius multifiliis</i> .
Microbiología	En comprimidos de 25 y 100 mg, como sal de oxalato, el verde de malaquita se utiliza como tinción de esporas bacterianas. También se utiliza como contratinción con colorantes rojos.
Odontología	Se utilizó ampliamente en forma de comprimidos de 11 g, y en solución al 2,5% como enjuagatorio, para la detección de la placa bacteriana antigua, de más de 3 días de formación.
Textil	Se utiliza tradicionalmente como tinte para los materiales tales como seda, cuero y papel.

Sin embargo, este colorante tiene varios efectos cancerígenos, por lo mismo, en Chile la autoridad sanitaria, el Ministerio de Salud, prohibió su uso en la industria salmonera y alimenticia en el año 1997, debido a sus posibles efectos cancerígenos y mutagénicos. En Reino Unido, la Agencia Británica de Seguridad Alimentaria prohibió su uso en la industria alimentaria en junio de 2003 y en España está prohibido su uso desde hace años (Adriana Cortazar Martínez y col., 2010).

3.2. Métodos de remoción de colorantes presentes en solución acuosa

La selección de procesos para el tratamiento del agua es una tarea compleja que implica la consideración de muchos factores que incluyen el espacio disponible para la construcción de las instalaciones de tratamiento, la fiabilidad de los equipos de proceso, las limitaciones de eliminación de residuos, la calidad de agua requerida y del capital y los costos operativos. El tratamiento de aguas residuales para hacerlas aptas para su posterior uso requiere procesos físicos, químicos y biológicos. Existe disponible una amplia gama de tecnologías con distintos grados de éxito para el control de la contaminación. Sin embargo, la mayoría de ellos requieren considerables recursos financieros y su uso es restringido debido a factores de costo que se superponen a la importancia otorgada al control de la contaminación (Bhatnagar y Sillanpää, 2010; Demirbas, 2008).



Entre los métodos ampliamente empleados para remover colorantes de efluentes provenientes de diversas industrias conteniendo una amplia variedad de colorantes diversos, éstos se pueden agrupar en tres grandes grupos: procedimientos químicos, fisicoquímicos y biológicos.

3.2.1 Tratamientos fisicoquímicos

El tratamiento físico químico del agua residual tiene como finalidad mediante la adición de ciertos productos químicos la alteración del estado físico de estas sustancias que permanecerían por tiempo indefinido de forma estable para convertirlas en partículas susceptibles de separación; a continuación, en la Tabla 2 se observan ejemplos de los tipos de tratamientos fisicoquímicos para aguas residuales.

Tabla 2. Procesos fisicoquímicos para el tratamiento de aguas residuales.

<i>Tratamiento fisicoquímico</i>	<i>Descripción</i>
<i>Filtración por membranas</i>	Este método tiene la capacidad de clarificar, concentrar y sobre todo de separar el colorante en forma continua del efluente. Tiene algunas características especiales como son la resistencia a la temperatura, el efecto de un ambiente químico adverso y el ataque microbiano. El residuo concentrado luego de la separación presenta problemas para su eliminación, tiene asociado un alto costo y la posibilidad de obstrucción y el consecuente reemplazo de la membrana, siendo éstas desventajas (Robinson y col., 2002).
<i>Irradiación</i>	Las sustancias orgánicas requieren suficientes cantidades de oxígeno disuelto para ser degradadas eficientemente por la radiación. El oxígeno disuelto se consume muy rápidamente por lo que se requiere un suministro constante y adecuado, con su consecuente afectación en los costos (Robinson y col., 2002). Presenta remoción efectiva para numerosos colorantes en bajas concentraciones, sin embargo, es inefectivo para colorantes resistentes a la luz (Anjaneyulu y col., 2005).
<i>Intercambio iónico</i>	Las aguas residuales se hacen pasar sobre la resina de intercambio iónico hasta que los sitios de intercambio disponibles sean saturados. Tanto colorantes catiónicos como aniónicos, pueden ser removidos de los efluentes mediante este tratamiento. (Robinson y col., 2002; Anjaneyulu y col., 2005).
<i>Coagulación electrocinética</i>	Consiste en la adición de sulfato ferroso y cloruro férrico, lo que permite una muy buena eliminación de colorantes directos de las aguas residuales. La concentración óptima del coagulante depende de la carga estática del colorante en la solución y existe un problema asociado a la dificultad de eliminar los lodos formados como parte de la coagulación. En este proceso se producen grandes cantidades de lodos y esto da lugar a altos costos de eliminación (Robinson y col., 2002).
<i>Adsorción</i>	La adsorción es un proceso de tratamiento físico-químico de aguas residuales, que ha ganado importancia debido a la calidad de los efluentes tratados (Ho y McKay, 2003).



3.2.1.1. Adsorción

La adsorción es un proceso de tratamiento físico-químico de aguas residuales, que ha ganado importancia debido a la calidad de los efluentes tratados (Ho y McKay, 2003).

Se refiere a la habilidad de ciertos materiales para retener moléculas (gas, iones metálicos, moléculas orgánicas, etc.) en su superficie, pudiendo ser reversible. Hay una transferencia de masa desde la fase líquida o gaseosa a la superficie del sólido. El sólido adquiere entonces propiedades superficiales (hidrofóbico o hidrofílico) responsables de modificar el estado de equilibrio del medio (Francois, 1991). A nivel general, el uso de técnicas de adsorción ofrece un gran potencial en el tratamiento de efluentes que contienen colorantes (Robinson y col., 2002).

La adsorción es una de las mejores técnicas y una de las más empleadas para la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos del agua (Franca y col., 2010). La recuperación de sustancias tóxicas costosas de aguas residuales es una ventaja adicional del procedimiento de adsorción. Con la selección de un adecuado adsorbente, el proceso de adsorción puede ser una técnica prometedora para la eliminación de contaminantes (Dogan y col., 2008). Las técnicas de adsorción se han vuelto recientemente más populares debido a su eficiencia en la remoción de contaminantes que son muy estables para ser tratados por métodos convencionales (Robinson y col., 2002; Marungrueng y Pavasant, 2007; Kadirvelu y col., 2000; Dávila-Jiménez y col., 2009; Demirbas, 2008; Uddin y col., 2009; Gong y col., 2005; Kavitha y Namasivayam, 2007; Wang y col., 2005; Lakshmi y col., 2009).

Debido a que los colorantes sintéticos en las aguas residuales no pueden ser eficientemente decolorados por los métodos convencionales, la adsorción de los mismos sobre sólidos de bajo costo, es considerada un método simple, económico y eficaz para su remoción. Las características de adsorción de una amplia variedad de materiales adsorbentes inorgánicos y orgánicos se han analizado y se ha evaluado su capacidad para eliminar colorantes sintéticos (Forgacs y col., 2004).

Ofrece ventajas debido a la comodidad, la facilidad de operación y funcionamiento, bajo costo, disponibilidad local, rentabilidad, eficiencia, y sencillez del diseño, en comparación con los métodos convencionales considerando parámetros económicos y ambientales (Bhatnagar y Sillanpää, 2010; Demirbas, 2008). Además, este proceso puede eliminar o reducir diferentes tipos de contaminantes, lo que ha llevado a que tenga una amplia aplicabilidad en el control de la contaminación del agua (Bhatnagar y Sillanpää, 2010).

3.3. Biosorción

La biosorción es un tema de investigación con muchos aportes a la comunidad industrial, por brindar una alternativa técnica y económicamente viable y por ser considerada una tecnología



limpia en la eliminación de contaminantes tóxicos de aguas residuales o de deshecho de actividades productivas (Vieira y Volesky, 2000; Navarro y col., 2006).

La biosorción se trata de un proceso biológico de control ambiental el cual consiste en la remoción de contaminantes basado en la propiedad de ciertos tipos de biomasa viva o muerta, a través de fenómenos físicos como la adsorción, intercambio iónico o procesos metabólicos, por lo que puede ser un método preciso y selectivo que requiere de pocos minutos de tratamiento; además este proceso resulta ser altamente efectivo para la eliminación de colorantes (Obelholser y McGarrity, 1992).

Este proceso involucra una fase sólida (biosorbente) y una fase líquida (solvente) que contiene las especies disueltas que van a ser bioadsorbidas (sorbato) debido a la gran afinidad del biosorbente por las especies del sorbato; este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continuo hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido. La afinidad del biosorbente por el sorbato determinara su distribución entre las fases sólida y líquida (Tenorio, 2006).

3.3.1 Factores que afectan la biosorción

Existen factores que pueden favorecer o desfavorecer los procesos de adsorción como principalmente son por pH, temperatura y sitios activos, que a continuación se explican de manera breve en la siguiente Tabla 3.

Tabla 3 Factores que afectan a la biosorción

<i>Factores que afectan a la biosorción</i>	<i>Descripción</i>
<i>pH</i>	Los elementos en solución acuosa se encuentran en forma de diferentes especies químicas en función del pH de la solución, de aquí la fuerte dependencia que existe entre el pH de la solución y la posibilidad de extracción del contaminante, ya que según la especie química los mecanismos de biosorción varían (Castro, 1998). Mientras que la biosorción de cationes suele estar favorecida a pH superiores a 4,5 (Schiewer y Volesky, 1995; Kratochvil, 1997), la adsorción de aniones es a un valor de pH entre 1.5 y 4 (Giles y Hassan, 1958; Kuyucak y Volesky, 1989; Roberts 1992).
<i>Temperatura</i>	El efecto de la temperatura sobre la biosorción depende del calor de adsorción. La adsorción es un proceso exotérmico y se produce, por tanto, de manera espontánea si el biosorbente no se encuentra saturado (Carrera, 2008). El efecto de la temperatura para cada sitio puede ser diferente y contribuir de forma distinta a la unión del contaminante. (Tenorio, 2006).
<i>Sitos activos</i>	En el biosorbente se identifican diferentes grupos químicos que contribuyen al proceso de retención; entre los que se pueden citar los hidroxilos, carbonilo, carboxilo, sulfhidrilo, tioéter, sulfonato, amina, imina, amida, imidazol, fosfonato, y fosfodiéster (Tenorio, 2006).



3.3.2 Precursores del material biosorbente

3.3.2.1 Celulosa

La celulosa es un polímero de cadena larga (figura 3) con unidades repetitivas de D-glucosa (un azúcar simple) y es el principal componente de la pared celular lignocelulósica en las plantas junto con la hemicelulosa, lignina, pectina y cera; usualmente la composición está dada por un 60 a 80% de celulosa y hemicelulosa, un 5 a 20% de lignina, y hasta un 5% de proteína y agua. Las microfibras pueden considerarse como una cadena de cristalitas de celulosa, unidos a lo largo de los ejes de la cadena por los dominios amorfos (Spence y col., 2011). Además, las fibras contienen bajos porcentajes de cera (Morán y col., 2008). Considerado como el polímero renovable más abundante en la tierra (Siqueira y col., 2010). La celulosa puede ser respuesta por la fotosíntesis, su biosíntesis estimada es de 1011 toneladas por año (Giri y Adhikari, 2012).

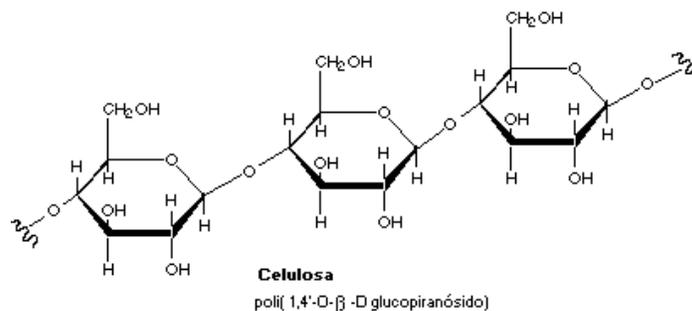


Figura 3. Estructura molecular de la celulosa.

3.3.2.2 Hemicelulosa

La hemicelulosa es un polisacárido amorfo este es una mezcla de hidratos de carbono que comprenden unidades de 3 a 6 miembros como pentosas, hexosas y ácidos urónicos enlazados entre sí por enlaces glucosídicos, formando estructuras ramificadas que generalmente que generalmente son amorfas (Dwivedi y col., 2014; Espitia, 2010). El grado de polimerización de la celulosa es de 10 a 100 veces mayor que el de la hemicelulosa. Es de naturaleza hidrofílica, soluble en álcali y fácilmente hidrolizada en ácido (Espitia, 2010).

3.3.2.3 Lignina

La lignina es una compleja red dendrítica de fenil propano que actúa como aglutinante en las fibras de celulosa para dar morfología exacta de la pared celular vegetal (Giri y Adhikari, 2012). La unión entre las unidades básicas se realiza predominantemente a través de enlaces éter, alquil-arílicos, y en menos proporción por enlaces carbonocarbono alquilarilo, siendo mucho menos abundantes las uniones de ambos tipos alquil-alquílicas y arilarílicas (Espitia, 2010). La lignina puede considerarse una red polimérica tridimensional al azar formada por unidades de fenilpropano unidad entre sí en diferentes posiciones. No se ha podido, definir la estructura exacta de la lignina, pero lo que sí parece evidente, de todas las estructuras



propuestas para las ligninas, es el gran contenido de núcleos aromáticos como se muestra en la Figura 4 (Álvarez-Castillo y col., 2012).

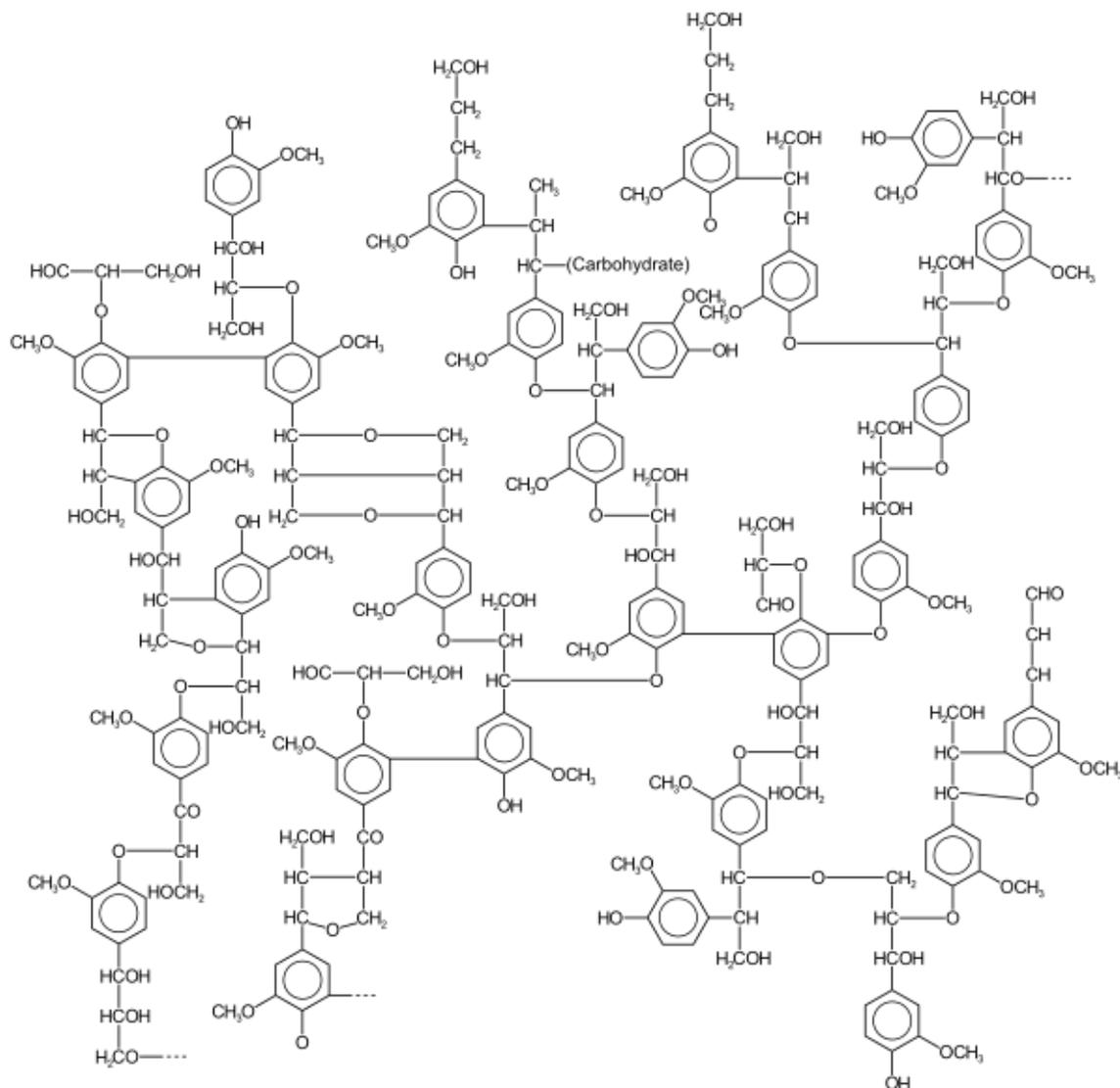


Figura 4. Estructura de Lignina.

3.3.3. Fuentes de obtención de celulosa

La celulosa se puede extraer de distintas fuentes, en la Tabla 4 se presenta fuentes de las cuales se puede obtener la celulosa.



Tabla 4. Tipos de fuentes de obtención de celulosa.

<i>Fuente</i>	<i>Ejemplos</i>
<i>Cultivos agrícolas y subproductos</i>	Las fibras de cultivos como lino, cáñamo, sisal, cultivos de maíz, trigo, arroz, sorgo, cebada, aguacate, caña de azúcar, piña, plátano y cultivos de coco, guayaba, entre otros, especialmente a partir de subproductos de estas diferentes plantas, pueden llegar a ser de interés (Siró y Plackett, 2010).
<i>Celulosa bacteriana</i>	Las fibras de celulosa también son secretadas extracelularmente por ciertas bacterias pertenecientes a los géneros <i>Acetobacter</i> , <i>Agrobacterium</i> , <i>Alcaligenes</i> , <i>Pseudomonas</i> , <i>Rhizobium</i> o <i>Sarcina</i> . El productor más eficiente de fibras de celulosa bacteriana (BC) es <i>Acetobacter xylium</i> (o <i>Gluconacetobacter xylinues</i>) (Klemm y col., 2006).
<i>Madera</i>	Aunque la madera es in duda la fuente industrial más importante de fibras celulósicas, la competencia de los distintos sectores, como los productos de la construcción y las industrias de muebles y la industria de pulpa y papel, así como al combustión de la madera necesarios a un costo razonable (Siró y Plackett, 2010).

3.3.3.1 Semillas de guayaba como precursor para biosorbente

La guayaba (*Psidium guajava L.*), una fruta importante cultivada en varios países tropicales y subtropicales, se enfrenta a varios problemas agronómicos y hortícolas, tales como la susceptibilidad a muchos agentes patógenos, en particular al marchitamiento de la guayaba causada por *Fusarium oxysporium psidii*, el crecimiento insuficiente de los frutos, corta vida de los anaqueles, el contenido alto de semillas y sensibilidad de estrés hídrico (Rai y col., 2009).

La semilla de guayaba es un producto de deshecho producido a partir de su procesamiento no tiene valor económico. Las semillas representan aproximadamente el 5% de la fruta seca (Rahman y Saad, 2003) y consisten en 31.4% de celulosa, 14.3% hemicelulosa, 40.2% de lignina, 6.96% de compuestos solubles, 6.51% de humedad y una cantidad insignificante de cenizas (Bourgeois y col., 1988). Los componentes de la semilla de guayaba se muestran más a detalle en la Tabla 5.



Tabla 5. Composición química de la semilla de guayaba.

COMPONENTES	CANTIDAD
Fibra dietética total (FDT)¹ <i>(corresponde a la suma de la FI y FS)</i>	95.38
Fibra insoluble (FI)¹	93.9458
Lignina	69.7863
Celulosa	11.04
Hemicelulosa	12.96
Otros	0.1595
Fibra soluble (FS)¹	1.4342
Pectina	1.3295
Otros	0.1047
Extracto libre de nitrógeno ²	0.4327
Proteína ¹	0.0192
Ceniza¹	0.3907
Extracto etéreo ¹	3.7774

Obtenida de Sánchez-Sánchez 2014

3.4 Procesos de pretratamiento del biosorbente

La biomasa puede ser usada en su estado natural o modificada, para mejorar la eficiencia de adsorción (Cañizales-Villanueva, 2000). De manera general varios autores señalan que el material es previamente tratado en extrusión y secado, donde posteriormente se puede modificar de manera química. En general, se conocen dos tipos de pretratamientos:

- 1) Físicos: molienda, tamizado y lavado
- 2) Químicos: en los que se hace reaccionar con un agente químico, donde posteriormente recomiendan un lavado para eliminar los restos del reactivo empleado.

La presencia o ausencia de determinados grupos superficiales afecta a las interacciones del biosorbente con el contaminante o compuesto de interés. En la mayoría de las veces se puede aumentar el carácter hidrofóbico o hidrofílico adicionando grupos superficiales. Se ha demostrado que, en el tratamiento de residuos agrícolas con determinados ácidos a temperaturas no demasiadas elevadas, consigue un aumento considerable de la capacidad de



biosorción ya que dicho tratamiento introduce grupos ácidos extras por formaciones de grupos éster en el biosorbente. Otra modificación química es el tratamiento alcalino; en residuos lignocelulósicos con NaOH, observando como dicho tratamiento afecta positivamente a la capacidad de biosorción de algunos cationes. Autores justifican que el aumento a la capacidad de biosorción es debido en parte a la extracción de hemicelulosas por parte de hidróxido de sódico, por lo que se consigue un material con mayor cantidad de lignina, que es un mejor biosorbente (Martin-Lara, 2008).

Es importante remarcar que los diferentes agentes de activación pueden mejorar las propiedades de adsorción para plantas y desechos de fruta, en los que incluyen, por ejemplo: KOH, ZnCl₂, H₂SO₄, HNO₃ y CO₂. Sin embargo, se busca un agente activador que se pueda quitar fácilmente después del proceso de remoción, para tener ventajas operativas y ambientales (Moreno-Virgen, 2012).

3.4.1 Separación magnética

La separación magnética ha sido considerada como un método eficaz para la separación de fases sólido-líquido y se ha aplicado a tratamiento de aguas residuales y en el control de la contaminación ambiental (Peng Wang y col., 2015). Los separadores magnéticos aprovechan la diferencia en las propiedades magnéticas de los minerales componentes de las menas. En la separación magnética la unidad más comúnmente usada es el Gauss (G).

La fuerza magnetizadora que induce las líneas de fuerza a través de un material se llama intensidad de campo. La intensidad del campo magnético se refiere al número de líneas de flujo que pasan a través de una unidad de área. Una partícula magnética que entra al campo no solo será atraída por las líneas de fuerzas, sino que también migrará a la región de mayor densidad de flujo, lo cual ocurre al final del punto. Esta es la base de la separación magnética.

3.5 Cinética de biosorción

En el proceso de biosorción, las moléculas o iones de adsorbato se difunden sobre las partículas del biosorbente, para ocupar completamente los sitios activos de biosorción. Esto es debido a la estructura del biosorbente, a la capacidad de biosorción en equilibrio (basado en un tiempo de contacto), es decir, a la velocidad con la cual la molécula específica pasa de la fase líquida a la fase sólida (López, 2009).

La cinética de biosorción describe la velocidad de atrapamiento del adsorbato, lo cual controla el tiempo de residencia de este en la interfase sólido-disolución y, además, su conocimiento permite predecir la velocidad a la cual el contaminante se remueve del efluente tratado, las cuales se determinan por experimentación y no pueden ser inferidas en ningún caso (Pinzón-Bedoya y Vera, 2009).

La biosorción de un adsorbato se efectúa según una sucesión de cuatro etapas cinéticas como se percibe en la Figura 5 (Weber y Smith, 1987; Cortés-Martínez, 2007; López-Leal, 2009).



- 1) El primero de ellos es el transporte del adsorbato, o soluto, en la fase líquida. Usualmente es rápido debido a la agitación.
- 2) El transporte a través de la película fija o capa superficial del líquido en el exterior del biosorbente (difusión de película)
- 3) La difusión en el poro puede llevarse a cabo de dos maneras: difusión en el líquido dentro del poro y/o en sitios activos a lo largo de la superficie de las paredes del poro (difusión superficial)
- 4) Finalmente, la biosorción del soluto en la superficie interna del biosorbente.

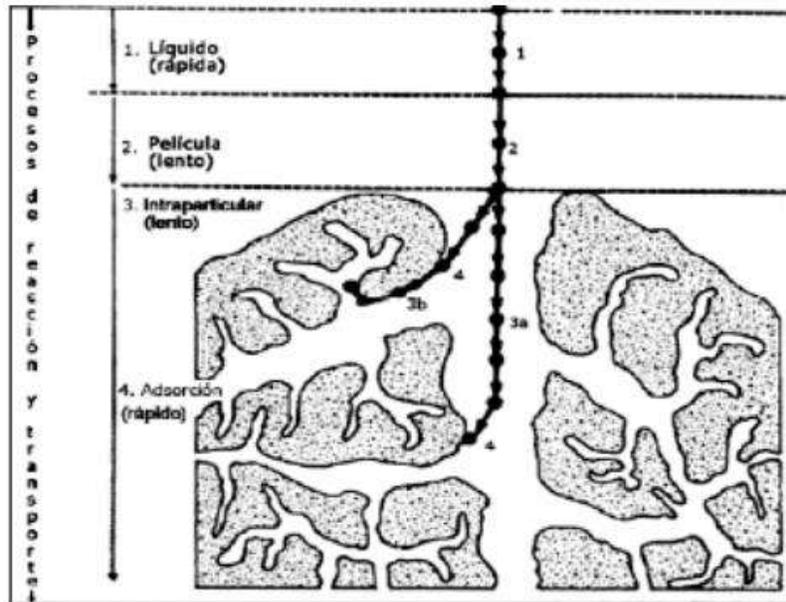


Figura 5. Proceso de transporte de adsorción.

3.6 Modelos que describen la cinética de biosorción

3.6.1 Modelo cinético de primer orden (Lagergren)

La ecuación de primer orden de Lagergren, la cual se basa principalmente en la capacidad de biosorción del sólido, donde cada ion se le asigna un sitio de biosorción del material biosorbente es:

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_L t}) \text{ Ecuación 1.}$$

Donde:

q_t = Concentración de colorante removido en tiempo por cantidad del biosorbente (mg/g)

q_e =Concentración de colorante removido en el equilibrio por cantidad de biosorbente (mg/g)

K_1 =Constante de velocidad en el equilibrio de una biosorción de pseudo primer orden (min^{-1})

t = tiempo (min)



3.6.2 Modelo de Elovich

El modelo de Elovich se utiliza para determinar la cinética de quimisorción de gases sobre sólidos, pero también se utiliza para describir la biosorción de contaminantes en soluciones acuosas, se expresa de la siguiente manera:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \text{ Ecuación 2.}$$

Donde:

q_t = Es la cantidad de colorante adsorbido al tiempo (mg/g).

a = Es la velocidad de biosorción inicial (mg/(g*min)).

b = Constante de desorción (g/mg).

t = tiempo (min).

3.6.3 Modelo de pseudo-segundo orden

Este modelo fue desarrollado por Ho y McKay y dado a conocer en 1999, para describir el comportamiento de reacciones químicas de sorción entre el sorbente y los colorantes. En él se supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos del biosorbente.

La expresión de la velocidad para la biosorción esta descrita por la siguiente ecuación de forma lineal:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(Kq_e^2)} + \frac{t}{q_e} \text{ Ecuación 3.}$$

Donde:

q_t = Concentración del colorante adsorbido

t = tiempo (min)

q_e = Concentración capacidad de biosorción en equilibrio (mg/g)

K_2 = Constante de la ecuación (g/mg min)

3.7 Equilibrios de biosorción

El proceso de biosorción es el resultado de la remoción de un adsorbato con una concentración adherida en la superficie de un adsorbente; cuando el adsorbente está en contacto con la molécula específica adsorbida se alcanza, luego de un tiempo, un estado de equilibrio, existe una distribución del soluto entre las fases sólida y líquida (Waber y Smith, 1987; Freeman, 1989; Suzuki, 1990).



El coeficiente de distribución es una medida de la posición del equilibrio en el proceso de adsorción, y puede ser función de la concentración de soluto, la concentración y naturaleza de otros solutos presentes, la naturaleza de la solución y algunos otros factores. La forma más usual de representar esta distribución es expresando la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente, q_e , como función de la concentración del soluto remanente en la solución en el equilibrio, C_e , a una temperatura fija. Esto se conoce como *isoterma de adsorción*. Comúnmente, la cantidad de soluto adsorbido, q_e , se incrementa al aumentar la concentración de la solución, aunque no siempre en proporción directa o en forma lineal.

Pueden presentarse diferentes tipos de isotermas de adsorción como se presenta en la Figura 5. Las más comunes se obtienen para sistemas en los cuales la adsorción conduce a la depositación de una capa simple de moléculas de soluto en la superficie del sólido. En ocasiones se forman capas multimoleculares en la superficie del sólido. Por lo tanto, se debe utilizar modelos de adsorción más complejos para una adecuada descripción del fenómeno.

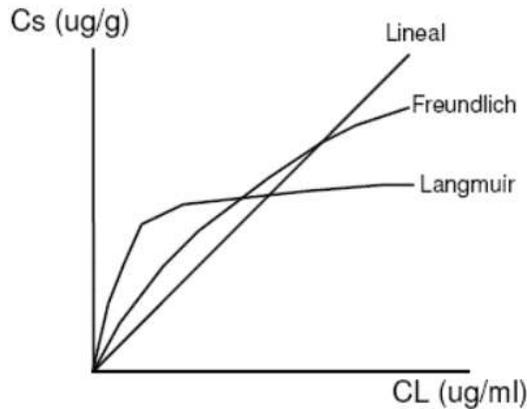


Figura 6. Modelos de isotermas de sorción más comunes.

3.8 Modelos que describen las isotermas de biosorción

Los modelos de isotermas de biosorción más extensamente utilizados para la recuperación de un único componente, son los correspondientes a las ecuaciones de *Langmuir* y *Freundlich*. Ambos modelos describen una amplia gama de equilibrios de adsorción y permiten una interpretación física sencilla de cómo se producen las interrelaciones entre una sustancia adsorbida (sorbato) y una fase que adsorbe (adsorbente).

3.8.1 Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir propone que el proceso de adsorción se lleva a cabo en una monocapa y que la superficie del adsorbente tiene un número finito de sitios de captura del adsorbato. Este modelo es aplicado para explicar la adsorción en superficies homogéneas. La ecuación del modelo de Langmuir se encuentra representada en la ecuación 4.

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \text{ Ecuación 4.}$$



Donde:

q_e : Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)

q_m : Capacidad máxima de adsorción (mg/g)

b : Afinidad que presenta la biomasa por el contaminante o fuerza de unión biomasa-contaminante (L/mg).

C_e : Concentración en el equilibrio (mg/L).

Este modelo matemático se utiliza en su forma lineal (ecuación 6) para obtener los parámetros de la isoterma usando los datos experimentales como se muestra abajo:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \text{ Ecuación 5.}$$

3.8.2 Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich no asume que la superficie es homogénea, ni limita la adsorción a una monocapa, por lo que es aplicado a superficies heterogéneas y la adsorción se puede dar en varias capas. Las ecuaciones del modelo de Freundlich es la siguiente:

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \text{ Ecuación 6}$$

Donde:

q_e : Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)

C_e : Concentración en el equilibrio (mg/L)

k_F : Constante de proporcionalidad (L/mg)

n : Afinidad que representa la biomasa por el contaminante.

La ecuación de Freundlich lineal (ecuación 6) se utiliza para obtener los parámetros de las isotermas en su forma lineal para el análisis de los datos experimentales.

3.8.3 Modelo de Langmuir-Freundlich

La isoterma de Langmuir-Freundlich es utilizada principalmente para describir superficies heterogéneas. A bajas concentraciones de sorbato se reduce a la isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones de sorbato predice una capacidad de biosorción en monocapa característica de la isoterma de Langmuir (Günay y col., 2007).

La ecuación de Langmuir-Freundlich puede ser expresada mediante la siguiente ecuación:



$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + \alpha_{LF} C_e^{\frac{1}{n}}} \text{ Ecuación 7.}$$

Donde:

q_e : Es la cantidad de colorante retenido en el biosorbente (mg/g)

C_e : Es la concentración del soluto en equilibrio (mg/L).

K_{LF} y α_{LF} son constantes empíricas.

n : Intensidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente.

3.9 Desorción

La desorción es la operación unitaria contraria a la absorción, en ella, una molécula adherida a una superficie es arrastrada por un disolvente, siendo eliminado la molécula de la superficie adherida.

El proceso de desorción es uno de los más importantes en la remoción de colorantes textiles, debido a que se puede reutilizar el biosorbente y la recuperación del contaminante. Existen algunos disolventes que pueden ayudar a este proceso, tales como: metanol, etanol. NaOH, ácido nítrico, ácido clorhídrico, etc. (Fromina y Gadd, 2014). Y se puede calcular con la siguiente ecuación.

$$\text{Desorción de colorante} = \frac{C_e * V}{m * q_e} \times 100 \text{ Ecuación 8}$$



CAPÍTULO IV

ANTECEDENTES



Capítulo IV.

ANTECEDENTES

4.1 Materiales magnéticamente modificados

ChanLi y colaboradores, (2018), en su trabajo titulado síntesis de un adsorbente magnético de bajo costo del polisacárido de la goma de melocotón para la eliminación selectiva y eficiente de los colorantes catiónicos, encontraron que este material tiene un excelente rendimiento de adsorción para colorantes catiónicos, sino que también exhibió una conveniente capacidad de separación magnética. Se investigaron los efectos del pH, la fuerza iónica, la concentración inicial del tinte, el tiempo de contacto y la temperatura en la propiedad de adsorción del biosorbente MPGB. Donde escogieron al azul de metileno como colorante catiónico representativo. La isoterma de Langmuir resultó con una capacidad máxima de adsorción de 231,5 mg/g.

Por otro lado, Ivo Safarik y colaboradores (2010); investigaron sobre granos modificados magnéticamente para la eliminación de tintes, este material preparado se ha utilizado como un nuevo imán económico adsorbente para la eliminación de colorantes solubles en agua. La adsorción del tinte podría describirse tanto con las Isotermas de Langmuir y Freundlich. Las capacidades de adsorción máximas alcanzaron el valor hasta 72.4 mg de colorante marrón por g de grano modificado magnéticamente.

Por otra parte, se investigó la adsorción de colorantes orgánicos solubles en agua por medio de carbón de leña magnético, este adsorbente puede eficientemente adsorber una variedad de compuestos orgánicos. Para los experimentos de adsorción de colorantes orgánicos solubles pertenecientes al trifenilmetano, heteropolicíclicos y grupos azo. De los cuales, las capacidades máximas de adsorción variaron entre 10 y 20 mg de colorantes por 1 cm³ del adsorbente sedimentado (Ivo Konstanca y col., 1997).

En la investigación elaborada por Ivo Safarik y colaboradores, (2012), elaboraron el estudio de modificación de café magnéticamente para la remoción de colorantes, este material fue modificado magnéticamente por contacto con agua en un fluido magnético. Este tipo de biosorbente magnético funciona como un adsorbente de bajo costo para la eliminación de colorantes solubles en agua. Siete tintes (violeta cristal, verde malaquita, amido negro 10B, rojo Congo, marrón Bismarck Y, acridina naranja y safranina O) para estudiar el proceso de adsorción de colorantes podría describirse con la isoterma Langmuir. La capacidad máxima de adsorción se obtuvo de 73.4 mg de tinte por g de biosorbente de café modificados magnéticamente para naranja de acridina; correspondió a 276.6 mg/g.



En otro estudio de Ivo Safarik y colaboradores (2014), elaboraron el estudio de un biosorbente basado en levadura con respuesta magnética para la eliminación eficiente de colorantes solubles en agua, donde las células de levadura forrajera (*Kluyveromyces fragilis*) se modificaron magnéticamente mediante un contacto con el fluido magnético a base de agua con el fin de preparar un nuevo tipo de material biocompuesto que responde magnéticamente. Este procedimiento permitió una separación simple de células modificadas por medio de separadores magnéticos disponibles o imanes permanentes fuertes. Permite usar el material preparado como un nuevo adsorbente de afinidad magnética de bajo costo para la eliminación de colorantes solubles en agua.

Las células modificadas magnéticamente se caracterizaron mediante métodos magnéticos y de microscopía. Ambas nanopartículas magnéticas aisladas y agregados de partículas estaban presentes en la superficie de la célula.

4.2 Remoción de los colorantes verde básico 4 y azul directo 71

Xiaohong Wang y colaboradores (2018); investigaron sobre la elaboración de adsorbentes compuestos de carbono y lignina para la adsorción de colorantes azoicos como rojo Congo y Azul directo 71, donde discutieron los cinco factores que afectan a la adsorción, incluyendo el pH de los tintes, la concentración inicial, tiempo de adsorción y temperatura de adsorción y dosificación adsorbente.

El mecanismo de adsorción correspondiente como cinética de pseudo primer orden, cinético de pseudo segundo orden, difusión intraparticular, Langmuir isoterma de adsorción, isoterma de Freundlich, isoterma de Temkin, adsorción de Dubinin-Radushkevich, isoterma termodinámica. Además, el proceso de adsorción de los dos tipos de los colorantes siguen la cinética de pseudo segundo orden y la isoterma de adsorción de Langmuir.

Por otro lado, Mirzaei, Mahvi y Hossini (2017) estudiaron la aplicación de zeolita iraní como un adsorbente de bajo costo para la eliminación de la Azul directo 71 (AD71) de la solución coloreada. Parámetros importantes que incluyen el equilibrio y se evaluaron el tiempo de contacto, la concentración inicial de colorante, el efecto del pH y la dosis de zeolita. Se obtuvo la eliminación del tinte a aproximadamente 99.8% para 25 mg/ L a 120 min de equilibrio. La eficiencia del colorante azul directo 71 se obtuvo a dosis más altas y pH ácido. En cuanto a las isotermas de Langmuir, Freundlich y Temkin, La isoterma de Langmuir (R^2 $\frac{1}{4}$ 0.995). En el análisis de Langmuir, la capacidad máxima de adsorción (q_m) se obtuvo de 13,66 mg/g. Mientras que en la investigación donde prepararon un nuevo carbón mesoporoso oxidado con rendimiento de adsorción para la eliminación de verde malaquita y plomo, la concentración inicial, el tiempo de contacto y la temperatura en su proceso de absorción, y tuvo como resultado la capacidad máxima de adsorción es 963.1 mg/g para verde malaquita y 198.6 mg/g para plomo (Xialan Zhang y col., 2018). Entretanto la eliminación directa de azul directo 71 de la solución acuosa mediante un sistema mediado por lacasa, se obtuvo como resultado de los experimentos demostraron que lacasa pudo eliminar el azul directo 71



con un porcentaje de eliminación del 83% a una concentración de 50 mg/L después de 30 minutos, a una temperatura de 40°C y un pH de 5. (Fardin Mehrabian *et al.*, 2018).

En cambio, Rangabhashiyam y colaboradores (2018), estudiaron las características de biosorción de azul de metileno y verde de malaquita de aguas residuales simuladas en biosorbente de madera de papaya Carica, y donde se obtuvo que la adsorción sigue un modelo de isoterma Langmuir, con capacidades máximas de biosorción de 32.25 y 52.63 mg de colorante por gramo de biosorbente de madera de papaya para azul de metileno y verde malaquita, respectivamente. En tanto la biosorción de la cinética de eliminación de azul de metileno y verde malaquita usando biosorbente de madera de papaya se describió mejor mediante la ecuación cinética de pseudo segundo orden. Los datos experimentales obtenidos a temperatura diferente de 29.85, 39.85 y 49.85 °C.

FaizahNaseeruteen y colaboradores (2017); donde se investigó la remoción verde malaquita a partir de la preparación de perlas líquidas iónicas de quitosano a partir de quitosano y 1-butil-3-metilimidazolio a base de iones líquidos. Los experimentos de adsorción por lotes fueron llevados a cabo en función del pH inicial, la dosificación del adsorbente, el tiempo de agitación y la concentración inicial de verde Malaquita. Las condiciones óptimas se obtuvieron a pH 4.0, 0.008 g de dosificación de adsorbente y 20 minutos de agitación. La isoterma fue mejor ajustada por el modelo de la isoterma de Langmuir. De la cual la capacidad de adsorción máxima obtenida de la isoterma de Langmuir para dos perlas de quitosano 1-butil-3-metilimidazolio acetato A y 1-butil-3. metilimidazolio B son 8.07 mg/g y 0.24 mg/g respectivamente.



CAPÍTULO V

HIPÓTESIS



Capítulo V

HIPÓTESIS

Los biosorbentes obtenidos a partir de la semilla de guayaba (*Psidium guajava* L.) magnetizados con Fe_3O_4 , tendrán la capacidad de adsorción para remover colorantes textiles presentes en solución acuosa, como el azul directo 71 (aniónico) y el verde básico 4 (catiónico).



CAPÍTULO VI

OBJETIVOS



Capítulo VI

OBJETIVOS

6.1 Objetivo General

Desarrollar un material biosorbente a partir de la semilla de guayaba (*Psidium guajava L.*) magnetizada mediante micropartículas de magnetita (Fe_2O_4) para la remoción de colorantes textiles como azul directo 71 (aniónico) y verde básico 4 (catiónico) presentes en soluciones acuosas.

6.2 Objetivos particulares

1. Producir un material biosorbente a partir de la semilla de guayaba (*Psidium guajava L.*) funcionalizados y modificados magnéticamente para obtener valores relativamente altos de sitios ácidos y básicos.
2. Obtener caracterización como: Potencial Z, PCC, FTIR, DRX, TGA, BET y SEM para la semilla de guayaba natural, semilla de guayaba magnetizada y semilla de guayaba magnetizada con colorante biosorbido.
3. Evaluar la biosorción del material con experimentos como cinética de biosorción, influencia de dosis de biosorbente, influencia de pH e isothermas de biosorción, de los colorantes verde básico 4 (catiónico) y azul directo 71 (aniónico).
4. Obtener la desorción del colorante VB4 presente en la SGM



CAPÍTULO VII

METODOLOGÍA



Capítulo VII

METODOLOGÍA

7.1 Preparación del biosorbente

La semilla de guayaba para la recolección de biosorbente, se obtuvo de una fábrica de ates, una empresa de elaboración de dulces regionales, ubicado en la calle Morelos Sur, Morelia, Michoacán. Posteriormente se sometió a un lavado para desprender la pulpa, se secó en la estufa a 70°C por 24 horas. La semilla fue sometida a molienda utilizando equipos comerciales, como molino para granos y luego en un molino para granos más pequeños; y finalmente se tamizó para la selección del tamaño de las micropartículas de 450 micrómetros.

7.2 Magnetización

7.2.1 Micropartículas de óxido de hierro

Para la elaboración de las micropartículas de óxido de hierro se siguió la técnica descrita por Safarik y Safarikova en 2014. En una síntesis típica, se preparó una solución de 1g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de agua desionizada, se agregó gota a gota NaOH 1M hasta ajustar a un pH de 10 a 12, y se aforó a 200 mL con agua desionizada. Se colocó la solución en un vaso de precipitado de 800 mL, posteriormente se agregaron 4 gotas de ácido nítrico (HNO_3) para volver la solución polar, esto para que se caliente mejor la solución y se llevara a cabo la reacción; finalmente se introdujo en el horno de microondas (Synthos 3000) (600 W) por 10 minutos a 25 °C. Las micropartículas de óxido de hierro se lavaron varias veces con agua desionizada.

7.2.2 Magnetización de las micropartículas de semilla de guayaba

La magnetización de las micropartículas de la semilla de guayaba se elaboró pesando 1g de micropartículas de semilla de guayaba con 2 mL de suspensión de micropartículas de óxido de hierro (1 parte de partículas y 4 partes de agua), se mezcló con la espátula y se secó a una temperatura de 60°C.

7.3 Caracterización del material

7.3.1 Determinación del potencial Zeta

El potencial zeta se determina a partir de las medidas de la movilidad electroforética (milivoltios), se utilizó el equipo Nanobrook 90 plus Zeta. Las soluciones fueron a diferentes rangos pH 3 a 10. Los ajustes se llevarán a cabo con ácido clorhídrico (HCl) a 0.01M y con Hidróxido de sodio (NaOH) a 0.01 M.



7.3.2 Punto de carga cero (PCC)

Para la determinación del PCC y distribución de carga se siguió la siguiente metodología. En un tubo falcon de 15 mL se colocaron 5 mL de agua destilada previamente hervida y 0.2 g de material. Después de 24 horas se midió el valor de pH el cual corresponde al PCC.

7.3.3 Sitios ácidos totales y sitios básicos totales

Los sitios ácidos y básicos totales del biosorbente sin modificar y después de la magnetización se determinaron por el método de titulación ácido-base. La totalidad de sitios ácidos se determinaron llevando a cabo un experimento de neutralización con una solución valorada de NaOH 0.1N. La totalidad de sitios básicos se determinaron llevando a cabo un experimento de neutralización con una solución valorada de HCl 0.1N.

Finalmente se tomó un alícuota de 15 mL del sobrenadante y se tituló con solución valorada de 0.01N HCl para los sitios ácidos; y para los sitios básicos NaOH 0.1N; utilizando una micro-pipeta de 1000 y 100 μ L. Las titulaciones se realizaron utilizando un medidor de pH. La densidad de sitios activos en la superficie del biosorbente se obtuvo mediante la ecuación siguiente:

$$C_{SA} = \frac{V_0(C_0 - C_1)1000}{m} \text{ Ecuación 9.}$$

Donde:

C_{SA} : Concentración de los sitios ácidos, mmol/g.

C_0 : Concentración inicial de la solución neutralizante, mol/L

C_1 : Concentración final de la solución neutralizante, mol/L

m : Masa de material, g

V_0 : Volumen inicial de la solución neutralizante

La concentración final (C_1) de la solución neutralizante se calculó mediante los resultados de titulación y utilizando la siguiente ecuación:

$$C_1 = \frac{V_T C_T}{V_m} \text{ Ecuación 10.}$$

Donde:

C_T : Concentración total, mol/L

V_T : Volumen utilizado de la solución titulante, mL

V_m : Volumen de la solución neutralizante, mL



7.3.4 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)

La espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (*FTIR*), se elaboraron seis análisis de *FTIR*: SGN, SGM, SGM con baja y alta concentración biosorbida de colorante AD71 y SGM con baja y alta concentración biosorbida de colorante VB4; las primeras dos muestra, es decir, la de SGN y SGM se llevaron a cabo en un equipo Spectrum 400, mediante una técnica de ATR para la preparación de las muestras de SGN y SGM. Y las muestras de SGM con baja y alta concentración biosorbida de colorante AD71 y SGM con baja y alta concentración biosorbida de colorante VB4 se realizaron en el equipo Nicolet Magna 750 con transformada de Fourier, mediante pastillas de KBr donde se pesó 0.2996g de KBr y 0.1686g de SGM con colorante biosorbido a alta y baja concentración correspondiente, posteriormente se molió la muestra con el KBr y se compacto en una prensa a 5 toneladas/cm². Los 6 experimentos se analizaron en un rango de longitud de onda de 800 a 4000 cm⁻¹. Y posteriormente se analizaron los resultados en el programa EZ OMINIC E.S.P. 5.2., en el cual se obtuvieron gracias de absorbancia y transmitancia, aunque en esta investigación se utilizan las gráficas de transmitancia.

7.3.5 Microscopía electrónica de barrido

Las muestras se analizaron en el microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSMIT300LV, las muestras fueron metalizadas con cobre para su análisis. Y las micrografías fueron tomadas a 50 a 2000 magnificaciones. Posteriormente se hizo un análisis de espectroscopía de energía dispersiva para hacer un mapeo elemental y corroborar los elementos presentes en el material.

7.3.6 Difracción de rayos X

El análisis de DRX para la SGN y SGM se llevó acabo en el equipo marca Bruker D8 Advance con radiación CuK α operado a 30 kV y 25 mA, y las muestras de SGM con colorante adsorbido se realizaron en el equipo Siemens Kristalloflex, el procedimiento para las seis muestras fue el mismo, donde primeramente se molió la muestra hasta que fuera polvo y posteriormente se colocó en el porta muestras para hacer el análisis, donde el rango del ángulo de 10 a 80° en un tiempo de 50 min y un tamaño de paso de 0.018.

7.3.7 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de la SGN se realizó utilizando una rampa de 15°C/min de 25°C a 700°C, bajo una atmosfera de nitrógeno (20 mL/min) y 6.323mg de SGN. Este experimento se llevó acabo en un equipo Perkin Elmer Simultaneous Thermal Analyzer STA 6000.

7.3.8 Fisorción de nitrógeno

La técnica fisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de sólidos. Este análisis se llevó acabo en el equipo de



fisisorción de nitrógeno Quantachrome Autosorb iQ instrument, donde se obtuvieron isotermas de adsorción – desorción.

7.4 Cinética de biosorción

La cinética se llevó a cabo en tubos Falcon, se realizaron experimentos por triplicado, donde se colocaron 20 mL de colorante azul directo 71 o verde básico 4 a 10 ppm a 170 rpm a 25°C en un termobañó, posteriormente se estuvo decantando en un lapso de 10 a 480 minutos. El espectrofotómetro de UV-vis se utilizó para evaluar la cinética de adsorción de los colorantes. Posteriormente se ajustó a modelos matemáticos para cinéticas como Pseudo primer orden (Lagergren) y pseudo segundo orden.

7.5 Dosis de biosorbente

Para determinar el efecto de la dosis de biosorbente SGM se realizaron experimentos de contacto, con una solución a diferentes concentraciones de SGM. Esto permitió obtener la dosis adecuada para el proceso de adsorción.

Para determinar el efecto de la dosis de biosorbente (de las micropartículas de semilla de guayaba) se realizaron experimentos de contacto, con una solución de colorantes a 10 ppm y diferentes dosis de semillas (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1 g). Esto permitió determinar la cantidad óptima para el proceso de biosorción, dicho procedimiento se realizó de la siguiente manera: se pesaron las diferentes dosis de las micropartículas de semillas de guayaba y se colocaron en un tubo falcom, a continuación, se le agregaron 20 mL de la solución de colorante verde básico 4 o azul directo 71 a 10 ppm, se colocó el frasco en el termobañó con agitación a una velocidad de 170 rpm a temperatura ambiente (25°C) por el tiempo en el cual se alcanza el equilibrio (min). Posteriormente del contacto del colorante con el biosorbente se utilizó el espectrofotómetro de rayos UV visible para medir la concentración de los colorantes en la solución acuosa, para ver cuál dosis era adecuada para una mejor remoción de colorante AD71 y VB4. Los experimentos se realizaron por triplicado para determinar su reproducibilidad.

7.6 Influencia del pH

Para determinar la influencia de pH se realizó un experimento de biosorción con soluciones de verde básico 4 y azul básico 71 a diferentes valores de pH, con el propósito de saber a qué valor de pH se tiene mayor remoción de contaminante y determinar también la influencia de este parámetro sobre el material biosorbente. Lo anterior se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento:

Se pesó 0.1 g de SGM, los cuales se colocaron en tubos tipo falcom, se agregaron 20 mL de la solución de colorantes 10 mg/L a diferentes valores de pH (2, 4, 7, 9 y 11). Se agitaron los frascos en el termobañó a una velocidad de 170 rpm a temperatura ambiente (25°C). Al término del tiempo de contacto se decantó la solución y se midió. Los experimentos se



realizaron por triplicado para determinar su reproducibilidad. Posteriormente del contacto del colorante con el biosorbente; se utilizó el espectrofotómetro de rayos UV visible para medir la concentración de los colorantes y seleccionar el pH con el cual se obtiene una mejor remoción de los colorantes AD71 y VB4. El valor de pH se ajustó con ácido clorhídrico (HCl) 1M y con hidróxido de sodio (NaOH) 1M.

7.7 Isotermas de biosorción

La isotermas de biosorción se obtuvieron realizando experimentos de contacto de SGM con soluciones de verde básico 4 y azul directo 71, a diferentes concentraciones, de 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 1000, 1500 y 2000 al mismo tiempo de contacto (tiempo de equilibrio).

Posteriormente del contacto del colorante con el biosorbente; se utilizó el espectrofotómetro de rayos UV visible para medir la concentración de los colorantes en el medio acuoso. Los experimentos se realizaron por triplicado para determinar su reproducibilidad. Luego se ajustaron a modelos matemáticos con Langmuir y Freundlich.

7.8 Desorción de colorante VB4

7.8.1 Solventes para la desorción de colorante VB4

Para las pruebas de solventes para la desorción de colorante VB4 biosorbidos por SGM se puso en contacto 0.01g de semilla de guayaba magnetizada con colorante VB4 con 2 mL de cada solvente distinto. Posteriormente se dejaron transcurrir 30 minutos, a 25°C y 50rpm. Una vez transcurrido el tiempo, se decantó el solvente y se midieron los disolventes en el espectrofotómetro con UV visible para obtener como resultado la concentración del colorante desorbida de la SGM.

Se probaron los siguientes solventes: 2-propanol (99%), acetona (99%), agua desionizada, dietil-éter (99%), etanol (99%), H₂SO₄ (99%), HCl (99%), KOH (99%), metanol (99%), metanol con acetona (50% - 50%), NaOH (1M), NaOH con metanol (0.5M – 50%), n-Hexano (99%), tolueno (99%).

7.8.2 Utilización de metanol como solvente para desorción de VB4 biosorbido en SGM

a 25°C

Para la desorción con metanol como disolvente se utilizaron 0.2g de biosorbente de SGM con colorante biosorbido VB4, esta masa del biosorbente se colocó en una columna empacada de flujo continuo donde había un caudal de 0.39 mL/min de metanol y se dejó un tiempo de 5 días.



Posteriormente se midió cada muestra con el espectrofotómetro de UV- visible para verificar el porcentaje de desorción.

7.8.3 Utilización de metanol como solvente para desorción de VB4 a 35°C

Para la desorción con metanol como disolvente se utilizaron 0.2g de biosorbente de SGM con colorante biosorbido VB4, esta masa del biosorbente se colocó en una columna empacada de flujo continuo donde había un caudal de 0.39 mL/min de metanol y se dejó un tiempo de 1h 55min.

Posteriormente se midió cada muestra con el espectrofotómetro de UV- visible para verificar si con el aumento de temperatura mejoro el porcentaje de desorción.

7.8.4 Utilización de agua desionizada como solvente para desorción de VB4 a 25°C

Para la desorción con agua desionizada como disolvente se utilizaron 0.2g de biosorbente de SGM con colorante biosorbido VB4, esta masa del biosorbente se colocó en una columna empacada de flujo continuo donde había un caudal de 0.39 mL/min de metanol y se dejó un tiempo de 5 días.

Posteriormente se midió cada muestra con el espectrofotómetro de UV- visible para verificar el porcentaje de desorción.

7.8.5 Utilización de agua como solvente para desorción de VB4 a 35°C

Para la desorción con agua desionizada como disolvente se utilizaron 0.2g de biosorbente de SGM con colorante biosorbido VB4, esta masa del biosorbente se colocó en una columna empacada de flujo continuo donde había un caudal de 0.39 mL/min de metanol y se dejó un tiempo de 1h 55min.

Posteriormente se midió cada muestra con el espectrofotómetro de UV- visible para verificar si con el aumento de temperatura se mejoró el porcentaje de desorción.8.2 Caracterización del material.



CAPÍTULO VIII

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Capítulo VIII

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 Caracterización

8.1.1 Caracterización de potencial Z y punto de carga cero (PCC)

La caracterización del potencial Z se realizó en un equipo Nanobrook 90 plus Zeta como se describe en la sección 7.3.1.

En la Figura 7 el potencial Z, se observa que a partir de pH de 2 la carga comienza a ser menos positiva y conforme pasa el pH hasta pH 3, aproximadamente, la carga comienza a ser más negativa, esto nos indica que es más posible que a pH mayores a 3.5 removerá cationes debido a la carga negativa que presenta la semilla de guayaba natural, y a pH menores a 3.4 es más probable que removerá aniones debido a que la carga se hace positiva. Esto quiere decir que la semilla natural removerá el colorante verde básico 4 (catiónico) en mayor rango de pH, que el azul directo 71 (aniónico); también se puede observar que conforme disminuye el pH la densidad de carga se hace más negativa.

Por otro lado, analizando el potencial Z de la semilla de guayaba magnetizada, se observa que al aumentar el pH la densidad de carga del material se hace más negativa, esto se atribuye a la modificación del material con Fe_2O_4 que aporta grupos oxigenados por lo que los grupos funcionales con carga negativa aumentaron y por lo tanto también la carga del material tiene la tendencia a ser más negativa, esto se puede corroborar con la caracterización de FTIR, donde se observa que al modificar el material aumentan los grupos con oxígeno, específicamente los grupos OH; y con la caracterización de SEM igualmente corrobora que el porcentaje de oxígeno aumenta después de modificar la semilla.

El potencial zeta se evalúa para determinar el punto isoeléctrico del adsorbente en una solución acuosa (donde el material presenta carga cero o muy cercana a cero), lo anterior favorece la aglomeración de las partículas para facilitar su extracción de las soluciones, ya que no existe cargas iguales que hagan que se repelen, según el análisis obtenido con carga mayormente negativa a lo largo del rango de pH, lo cual es muy probable que favorezca a la remoción de colorante VB4 que presenta carga positiva, lo cual atribuirá a una fisisorción adecuada, por lo contrario el colorante AD71 contiene carga negativa, lo que significa que probablemente se lleve a mayormente quimisorción que fisisorción. Este análisis es una herramienta muy útil para monitorear y caracterizar un adsorbente, el cual se comporta como un coloide en una solución acuosa, ya que indican cambios potenciales en la superficie y en las fuerzas de repulsión entre las partículas.



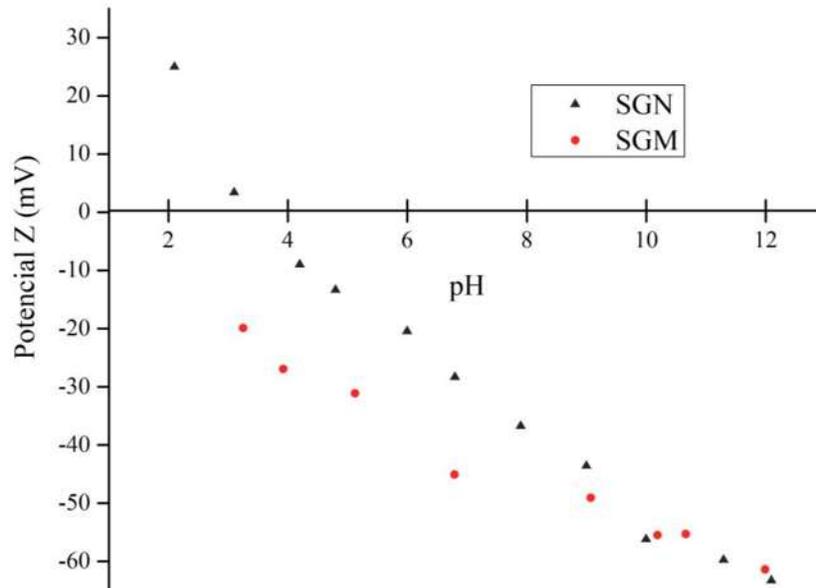


Figura 7. Potencial Z de la semilla de guayaba natural (SGN) y de la semilla de guayaba magnetizada (SGM).

Para analizar el punto de carga cero es donde la semilla de guayaba natural o magnetizada presenta una carga neutra, es decir, que las cargas positivas y negativas son equivalentes. Esta caracterización se llevó a cabo con un método potenciométrico como se muestra en la sección 7.3.2, el cual se observa el resultado en la Tabla 6 donde se muestra que el PCC de la SGN es de 3.34 mientras que el PCC de la SGM es de 2.89.

Tabla 6. Análisis de punto de carga cero de la semilla de guayaba.

Material	Punto de Carga Cero (PCC)
Semilla de guayaba natural (SGN)	3.25
Semilla de guayaba magnetizada (SGM)	2.89

El proceso de adsorción se rige por el PCC y el potencial Z, debido a que presenta los valores del pH de la solución acuosa que determina la carga de la superficie de los adsorbentes.

Debido a los resultados obtenidos en este análisis, es necesario realizar SAT y SBT para corroborar la cantidad de grupos oxigenados y nitrogenados.

8.1.2 Caracterización de SAT y SBT

La caracterización de SAT y SBT se elaboró con un método potenciométrico obtenido mediante equilibrio pH como se describe en la sección 7.3.3.



A continuación, la Tabla 7 muestra la densidad de los sitios activos del material de referencia y el material que fue modificado, por lo tanto, en la SGN la mayor concentración es de SAT de 5.7235 mmol/g, lo que indica que tiende a captar mayormente contaminantes cationes que aniones, esto favorece a la remoción del colorante verde básico 4. Comparando esto con las concentraciones de SAT y SBT de la semilla de guayaba magnetizada, la impregnación favoreció ya que aumento SAT (7.3104 mg/g) y en menor cantidad SBT (1.9098 mg/g) en el material, este comportamiento puede ser atribuido a la impregnación de Fe₂O₄ que proporciona oxígenos al material, lo cual sigue favoreciendo a la concentración de SAT y por lo tanto mayor remoción de compuestos catiónicos.

Tabla 7. Concentración de SAT y SBT del biosorbente

<i>Material</i>	<i>Sitios ácidos totales (SAT) mmol/g</i>	<i>Sitios básicos totales (SBT) mmol/g</i>
<i>Semilla de guayaba natural (SGN)</i>	5.7235	1.5331
<i>Semilla de guayaba magnetizada (SGM)</i>	7.3104	1.9098

Los sitios activos tienen la propiedad de ceder o aceptar protones y se les conoce como sitios ácidos y básicos de Bronsted-Lowry, respectivamente. La importancia de los sitios ácidos radica en que, al estar en solución acuosa, y en cierto rango de pH, estos grupos funcionales llevan a cabo reacciones de donación de protones proporcionando una carga negativa a la superficie de los biosorbentes (Amézquita, 2010), lo cual es favorable para la captación de cationes en la solución. Por otra parte, los sitios básicos en que estos grupos funcionales en solución acuosa llevan a cabo reacciones de aceptación de protones proporcionando una carga positiva al material, lo cual contribuye a la captación de aniones en la solución acuosa.

Además, en la Figura 8 se muestran los principales grupos oxigenados que son los que conforman la concentración de SAT, en dicha figura se observan las estructuras de los grupos funcionales, algunos de estos están presentes en la SGM como son los hidroxilo, carbonilo y carboxilo, los grupos funcionales con oxígeno son característicos porque tienden a recibir protones, lo cual favorece a la SGM a que adsorba colorantes que contienen nitrógeno en que tienden a donar un protón, como son AD71 y VB4 que tienen nitrógeno en su estructura que posiblemente pueda asociarse con un oxígeno, esto es en caso de que exista la probabilidad de que se lleve a cabo una quimisorción en el proceso de biosorción.



Nombre de grupo oxigenado	Estructura química
Alcohol	-OH
Cetona	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-O} \end{array}$
Éter	-O-
Aldehído	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-H} \end{array}$
Éster	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-O} \end{array}$
Ácido carboxílico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C} \\ \text{-OH} \end{array}$

Figura 8. Principales grupos oxigenados.

Dichos resultados del presente análisis, se puede confirmar con las caracterizaciones de FTIR, donde se refleja cualitativamente el aumento de grupos oxigenados como el OH, de igual manera, en la caracterización de SEM que refleja un aumento en porcentaje en peso de oxígeno presente en la SGM, y por último en la caracterización de potencial Z se observa un aumento de carga negativa, lo cual es atribuido a los oxígenos incorporados por Fe₂O₄.

8.1.3 Caracterización FTIR

En la caracterización de FTIR se evaluaron los siguientes materiales: la micropartículas de las semillas de guayaba: S-Nat y S-MH en contacto con colorantes como se describe en la sección 7.3.4

En la Figura 9, indica gráficamente la manera en que se reflejó la transmitancia y sus respectivos grupos funcionales de la semilla de guayaba y en que longitud de onda se refleja en la banda del grupo funcional. Comparando la SGN y la SGM los grupos funcionales varía la intensidad en la que estos se reflejan, en la SGN en la banda de los grupos funcionales se ven reflejados de manera más intensa que los de la SGM, esto es debido a que algunos de estos grupos funcionales fueron aportados por el Fe₂O₄, en especial la banda 3340 y 1100 cm⁻¹ del OH, se ve un banda más delgada esto indica un aumento de oxígenos; se explica a que la magnetita es adherida a un oxígeno ya sea en un carboxílico o en un hidroxilo, provocando que con los oxígenos aportados aumenten la intensidad de la banda de los OH; en cambio, al hierro no lo detecta debido a que es un metal pesado y se necesitaría un FTIR de bajo infrarrojo.



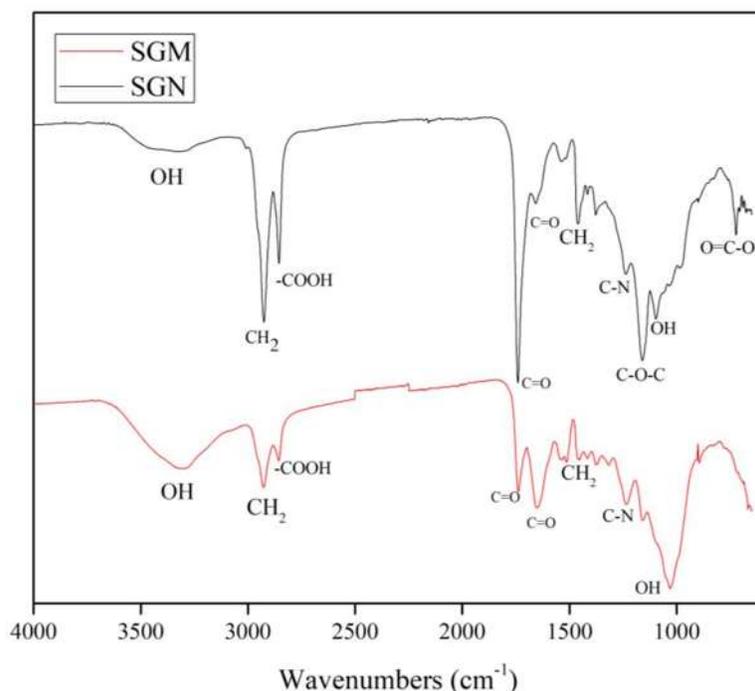


Figura 9. FTIR de la semilla de guayaba natural y magnetizada.

Los espectros de infrarrojo muestran bandas anchas alrededor de 3340 y 1100 cm^{-1} , las cuales son asignadas al modo de $\nu(\text{O-H})$ del H (enlazado), y el modo de $\delta(\text{O-H})$ de moléculas de agua, respectivamente (Khalil y Makhoul, 2008). Es posible observar que la anchura de la banda, se encuentra alrededor de 3000 a 3800 cm^{-1} y la banda 1100 cm^{-1} indicando la presencia de los grupos OH, los cuales no están presentes con la misma intensidad en la muestra de semilla de guayaba sin modificar; la presencia de estos grupos indica que participan en la conformación de una estructura de óxidos de hierro.

El espectro de FTIR de las semillas de guayaba indica que este material presenta grupos funcionales presentes en compuestos de hidratos de carbono, lo que refleja la estructura orgánica compleja. Debido a que el material es de origen vegetal contiene principalmente celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos (grasas, ceras, etc.), los principales grupos funcionales son: carboxílico (presente en hemicelulosa y lignina), aminas (grasas y extractos) y en cierta medida hidroxílicos (celulosa, hemicelulosa y lignina) y los grupos carbonilo (lignina) como se puede observar en la Tabla 8 (Wahab y col., 2010; Tandy y col., 2010; Alvarado-Jiménez, 2011; Contreras y col. 2010). Con el análisis de FTIR se pueden observar los grupos funcionales presentes en la semilla de guayaba natural y magnetizada.

A continuación, se presentan los FTIR obtenidos de la SGM con los colorantes biosorbidos. En la Figura 10 se observa el resultado de SGM con colorante AD71 biosorbido, con la concentración de contacto de 2000 ppm, el análisis revela que aún hay presencia de los grupos funcionales de la SGM, por otro lado, el colorante debería mostrar varias bandas características del colorante, como en la región de alrededor de 850 y 1,000 cm^{-1} generalmente asociado con la vibración de flexión de bencenos sustituidos, posteriormente,



se encuentra una banda a 1500 cm^{-1} , característico del enlace azo ($-\text{N} = \text{N}-$) y el anillo de benceno de 1400 a 1600 cm^{-1} (Hafshejani y col., 2013), dichos bencenos se presentan en el FTIR como CH_2 en las bandas ya mencionadas; por otra parte, los OH de la banda 1100 cm^{-1} disminuye su intensidad, lo cual puede significar que el colorante se está adsorbiendo por los grupos azo al grupo OH y posiblemente a los carboxílicos que también disminuyen su intensidad de bandas ubicada en 2850 cm^{-1} .

Tabla 8. Análisis FTIR, grupos funcionales presentes en la semilla de guayaba y su respectiva longitud de onda.

Número de onda (cm^{-1})	Rango de onda (cm^{-1})	Enlace	Grupo funcional	Compuestos químicos	Presencia en la semilla de guayaba.
2991	3748-2947	O-H N-H	Hidroxilo Amino	H_2O	-----
2924 2155	2935-2850	C-H COOH	C-H y Carboxílico	Aromáticos y alifáticos	Celulosa Hemicelulosa
1741 1656	1765-1615	C=O	Carbonilo de aldehídos	Cetona	Lípidos, Hemicelulosa y Lignina
1534 1459	1600-1300	NO_2		Compuestos heterocíclicos	Lignina y celulosa
1459 1417 1378	1460-1340	O-H C-H ₂ C-H ₃	Alcanos, alcoholes y fenoles	Anillos aromáticos	Lignina
1234	1340-1180	O=C-O	Ésteres	Alifáticos	Lignina y celulosa
1234	1210-1360	C-O-H O-H	-----	Aldehídos fenólicos	Pectina y celulosa
1161	1160-1080	C-O-C C-H C-OH	Éter o éster y alcohol terciarios	Aromáticos	Celulosa, polisacáridos y carbohidratos simples
1094	1035-1094	C-O C=C C-C-O			Celulosa y Hemicelulosa



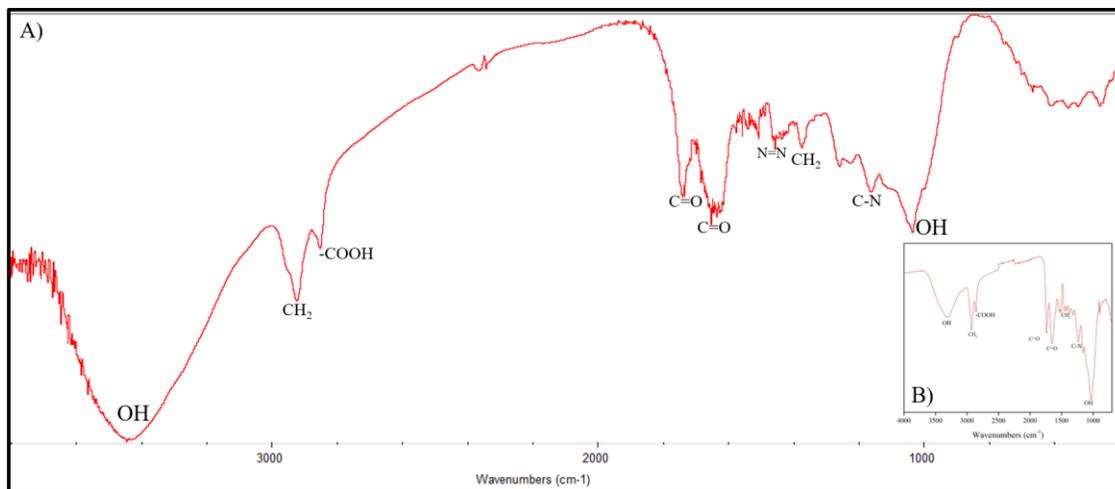


Figura 10. FTIR de la semilla de guayaba magnetizada A) con biosorción de colorante AD71 B) FTIR de SGM

Por otro lado, en la siguiente Figura 11 de VB4 se observan dos análisis de FTIR, el rojo que corresponde a la SGM en contacto con concentración de VB4 a 25 ppm y el azul que corresponde a SGM en contacto con VB4 a 2000 ppm, se puede observar que los grupos funcionales de la SGM siguen presentes en el material, sin embargo, hay mayor intensidad en SGM con biosorción de VB4 a una concentración de contacto con el biosorbente de 2000ppm, esto se puede responder debido a la mayor concentración de contacto con el biosorbente, por lo tanto, habrá mayor cantidad de grupos funcionales del colorante adsorbidos al material, como se observa en el FTIR; en cuanto a las bandas características del colorante Las asignaciones de las principales bandas específicas entre 1500 y 500 cm^{-1} corresponden al benceno, anillos que soportan la banda a 1579.73 cm^{-1} correspondiente al estiramiento C=C del anillo de benceno, ambas bandas también se pueden exhibir en el FTIR como CH₂ y CH₃, por otro lado el espectro indica una banda a 1170.32 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de estiramiento C-N y una banda a 2925.71 cm^{-1} para estiramiento C-H del grupo asimétrico CH₃. Las dos bandas ubicadas inicialmente entre 2300 y 2400 cm^{-1} corresponden a la vibración simétrica y asimétrica de sal de amina terciaria (Cheriaa, J. y col., 2012).



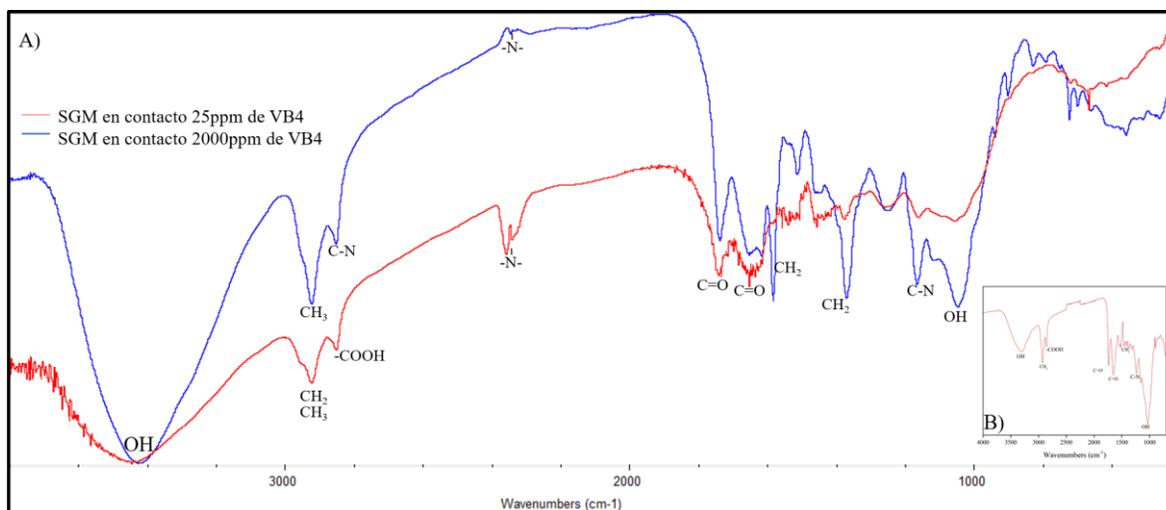


Figura 11. . FTIR de la semilla de guayaba magnetizada A) con biosorción de colorante AD71 B) FTIR de SGM

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

Por lo tanto, debido a los resultados observados en el FTIR, que muestra grupos oxigenados, esto se corrobora con los SAT y el potencial Z, por lo que también es necesario hacer un análisis de microscopía electrónica de barrido para conseguir la morfología y topografía de la SGN y SGM, y de igual manera el análisis EDS que proporciona la composición porcentual de los átomos principalmente de carbono, oxígeno, hierro.

8.1.4 Caracterización se microscopía electrónica de barrido (SEM)

La caracterización de microscopía electrónica de barrido se realizó en el equipo JEOL JSMIT300LV como se describe en la sección 7.3.5.

En cuanto la morfología de la semilla de guayaba, en la Figura 12, los incisos A₁ y B₁ pertenecen a la SGN, se observa en la muestra que tiene una superficie lisa, laminar y rugosa, en el inciso B₁) se alcanza a observar la estructura de la SGN, que contiene glándulas de aceite (García-Fajardo, y col.,1999, Cardinali y col., 2010). En los incisos A₂ y B₂ corresponden al SEM de la SGM donde se observa que es similar a la estructura de la SGN, en cuanto a la figuras A₁ y A₂ las diferencias no son significativas, lo que demuestra una resistencia mecánica del material, sin embargo, en la imagen B₁ se percibe una distribución homogénea de los glóbulos, en cambio en la figura B₂ se observa un acomodo heterogéneo en la distribución de los glóbulos, haciendo notar que la modificación podría ocasionar una fragmentación, en cuanto a las figuras en espiral que se muestra en la figura B₁ es debido a la magnetización y la incorporación del óxido de hierro (Ma. Guan y Liu, 2006).



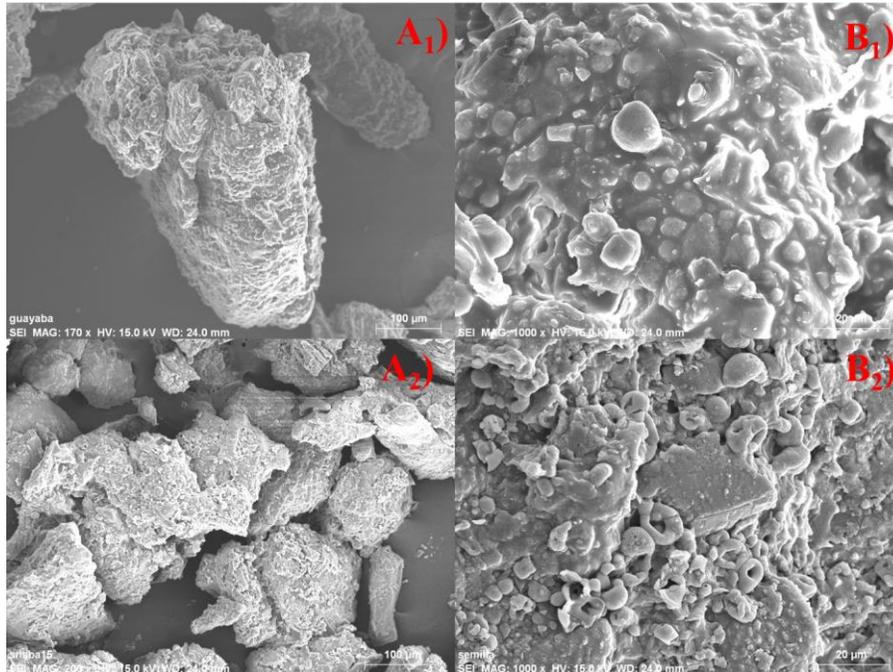


Figura 12. Microscopía electrónica de barrido SGN (A₁, B₁), y de SGM (A₂, B₂)

Posteriormente en la Figura 13 se muestra el mapeo elemental, en el inciso A) es el SEM a 1000x que muestra el área en el cual se realizó el mapeo de los elementos, el inciso B) se observa el elemento de hierro, la distinta intensidad del color rojo en distintos puntos se debe a que donde se muestra con mayor coloración es donde se localiza mayor concentración de hierro y por lo contrario donde son las partes más oscuras es donde la concentración de hierro es menor (Moreno-Tovar, Terrés y Rangel-Mendez, 2014). En el inciso C) es el mapeo del elemento de oxígeno, donde es uniformemente distribuido, y es oxígeno que contiene el material por naturaleza y el oxígeno que es incorporado por la magnetita con la que se impregno la semilla de guayaba.

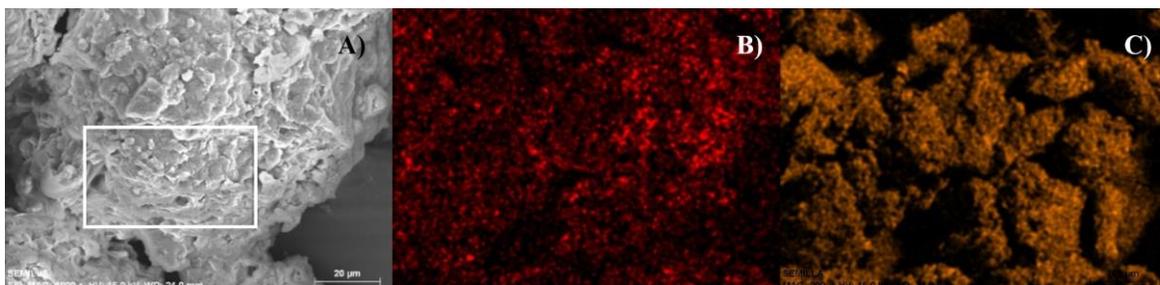


Figura 13. Microscopía electrónica de barrido de SGM con mapeo elemental. A) Área donde se hizo el mapeo elemental en la microscopía a 1000x, B) Mapeo del elemento de Fe y C) Mapeo del elemento de O.

El SEM es un análisis que se realiza para observar aspectos topográficos y morfológicos de zonas microscópicas del biosorbente de semilla de guayaba, en este trabajo se utiliza SEM



para obtener la morfología del material, y conseguir el porcentaje en peso de los elementos presentes en SGN y SGM, de esta manera reafirmar la presencia de Fe_2O_4 en el biosorbente

La Figura 14, A) pertenece al grafico de EDS que muestra los componentes presentes y sus respectivas señales, el inciso B) es el porcentaje en peso de los componentes de la SGN, donde se obtiene un porcentaje en peso de carbono 18.385% oxigeno de 74.082%, ambos elementos pertenecen a la lignina, celulosa, hemicelulosa principalmente, que son los componentes de la semilla de guayaba naturalmente (Bourgeois y col, 1988).

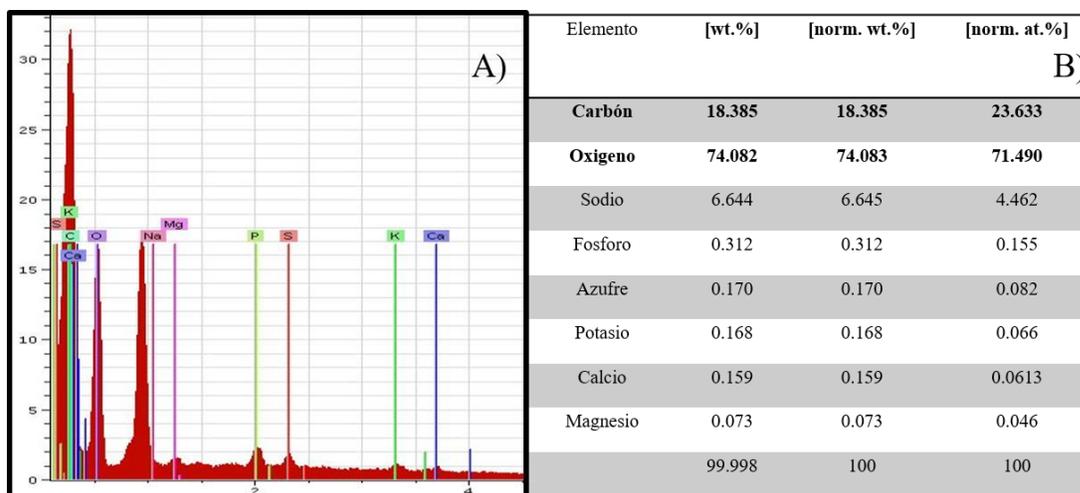


Figura 14. EDS de la SGN; A) EDS y B) Porcentajes en peso de los componentes.

Por otra parte, en la Figura 15, pertenece al mapeo elemental de la SGM, donde se obtiene un porcentaje en peso de oxigeno de 80.307% que es 6.225% más oxigeno que en la SGN, esto ratifica la incorporación de magnetita en la semilla de guayaba, de igual manera se reafirma con las caracterizaciones anteriores de FTIR que muestra un aumento de grupos OH, SAT que aumenta su concentración de grupos oxigenados, y potencial Z que la carga es más negativa conforme aumenta el pH siendo señal de la presencia de grupos oxigenados que le proporcionan dicha carga negativa, y 7.22% de hierro que proviene de las micropartículas con las que se magnetizo el material, (Bourgeois y col., 1988, Sánchez Sahnchéz y col., 2013).



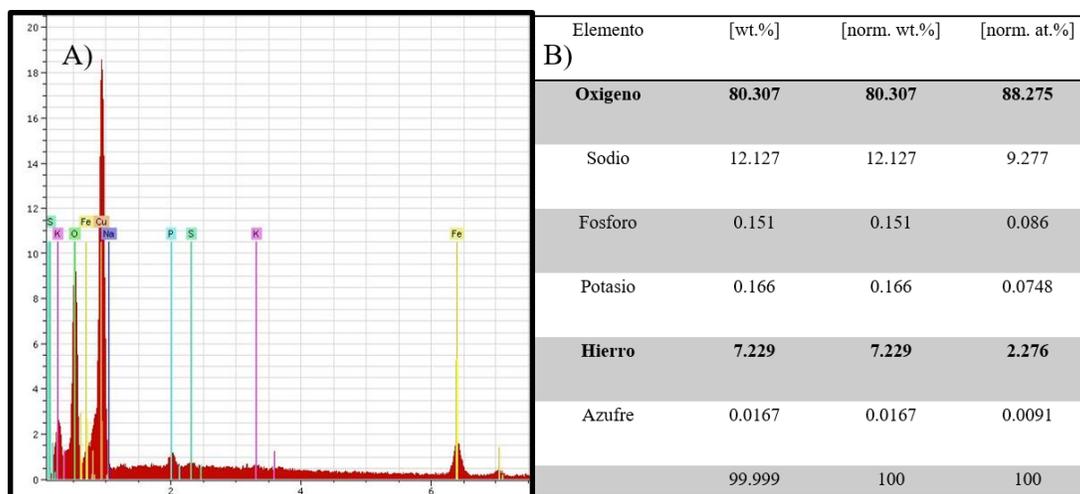


Figura 15. EDS de SGM; A) EDS y B) Porcentajes en peso de los componentes.

Estos resultados de presencia de oxígeno y hierro se pueden confirmar con los análisis anteriormente presentados, donde atribuyen la presencia de oxígeno debido a la concentración de grupos funcionales SAT en el biosorbente, a la carga negativa que presenta el biosorbente según el rango del pH que se presenta en el potencial Z y los grupos oxigenados que se encuentran en el FTIR.

Debido a lo anterior explicado es necesario realizar análisis de DRX debido a que se necesita comprobar la existencia de la magnetita.

8.1.5 Caracterización DRX

La caracterización de DRX se realizó en un equipo Bruker D8 Advance con radiación CuK α como se describe en la sección 7.3.6.

En la Figura 16 se muestra el difractograma de la síntesis de FeSO $_4$ *7H $_2$ O; sustancias de la cual se obtiene la magnetita para modificación de semilla de guayaba; donde los picos principalmente característicos que se encuentran presentes, por lo que se ha logrado obtener Fe $_2$ O $_4$, comparando con el difractograma de magnetita (RRUFF R061111.9) que se muestra, con esto se puede comprobar la existencia de magnetita hierro posteriormente a la realización de la síntesis, dicha sustancia se utilizó para la modificación de SGM.



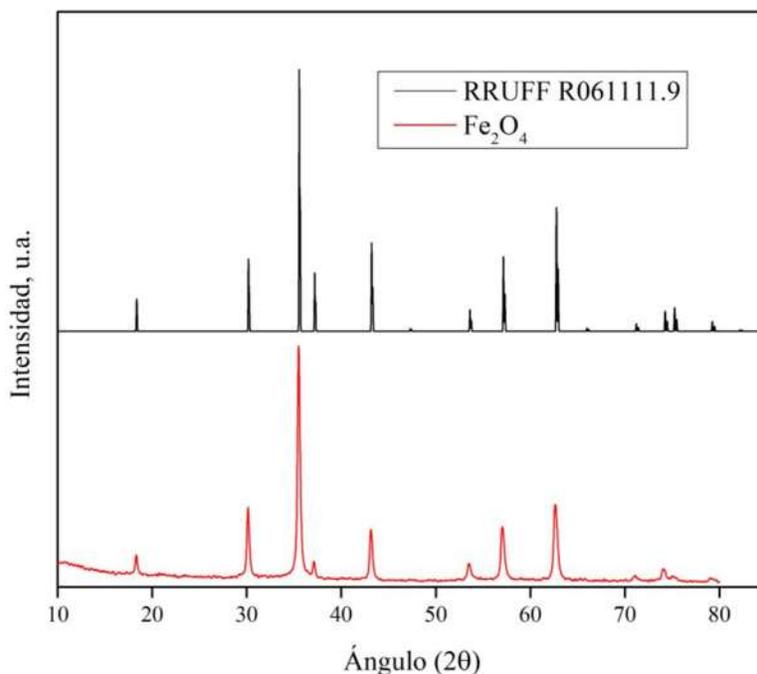


Figura 16. Difractograma de la síntesis de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en el microondas Synthos comparado con el patrón RRUFF R061111.9.

En la Figura 17 se muestra el DRX de la semilla de guayaba natural, el cual nos indica la presencia de lignina, celulosa y hemicelulosa que son los componentes naturales de la semilla. En el ángulo $2\theta = 22$ se observa la señal de la lignina (línea negra), mientras que en ángulo $2\theta = 15$ y 34 (línea azul) se muestra las señales de la presencia de la celulosa, y, por último, en el ángulo $2\theta = 17$ (línea naranja) se indica un pico muy pequeño que es característico de la hemicelulosa. De acuerdo con Kanti Dutta y Chakraborty, (2016), en su estudio, muestran las señales de la lignina, celulosa y hemicelulosa en el difractograma, que son similares a las señales obtenidas en el difractograma de semilla de guayaba natural.

Además, en la Figura 17 se hace la comparación de A) semilla de guayaba natural y B) la semilla de guayaba magnetizada, donde se presentan los picos de lignina, celulosa y hemicelulosa en los ángulos correspondientes, esto significa que la modificación de la semilla, no altera las señales de lignina, celulosa y hemicelulosa, que cabe destacar que las señales de estos compuestos son amorfas, esto es debido a que los compuestos no presentan una estructura cristalina bien definida. Sin embargo, no se detectaron picos claros de la magnetita en este material, indicando que las partículas de hidro(óxidos) de hierro son amorfas y que las partículas que pudieran presentar una fase cristalina son muy pequeñas para ser detectados por el método de XRD (Machala y col., 2007; Muñoz y col., 2009).



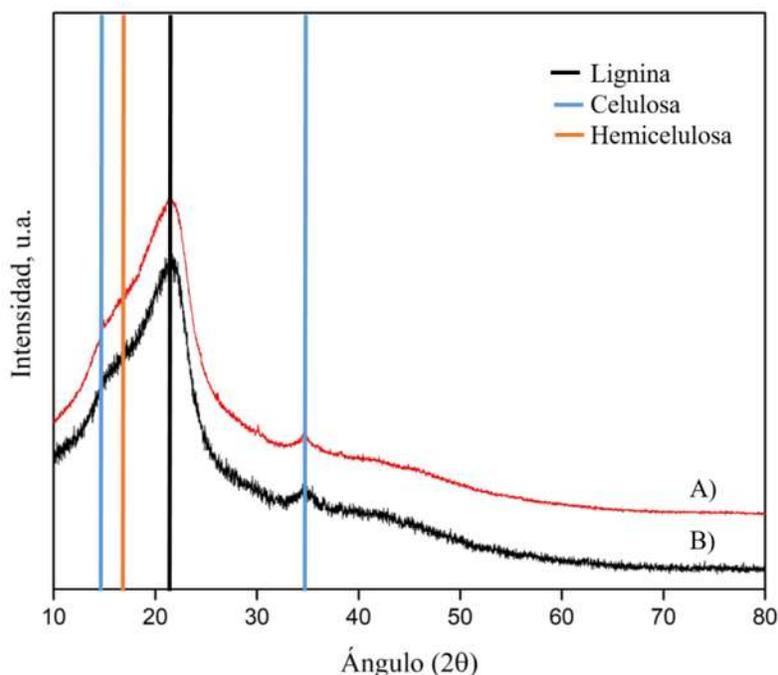


Figura 17. Difractograma A) semilla de guayaba natural (SGN) y B) semilla de guayaba magnetizada (SGM).

8.1.6 Caracterización de análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se llevo a cabo en un equipo Perkin Elmer Simultaneous Thermal Analyzer STA 6000, como se describe en la sección 7.3.7.

En la Figura 18 nos indica que la deshidratación es de 100°C a 300°C , mientras que la mayor descomposición y pérdida de material fue de 310°C a 430°C , no obstante, a 370°C fue la mayor pérdida de la semilla de guayaba. Sin embargo, está reportado que la temperatura de descomposición de la lignina y celulosa es 300°C a 500°C como se observa en el rango de las líneas azul marino donde se pierde un porcentaje en peso de 37.63% principalmente de celulosa y probablemente en menor cantidad de lignina; esto se debe a que la celulosa presenta grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ alternados por arriba y por debajo del plano de la molécula, que permiten una organización espacial en forma de bloques a través de puentes de hidrógeno, provocando un proceso de depolimerización de las capas superiores hacia el interior del paquete, lo que explica la mayor estabilidad térmica con respecto a la hemicelulosa.

La hemicelulosa presenta un rango de 250°C a 350°C como se muestra en el intervalo de las líneas azul cielo con pérdida de porcentaje en peso de 27.47% esto se debe, principalmente, a su estructura química, ya que al poseer unidades de pentosas, la distribución que posee dentro de la estructura de la planta es en forma de microtúbulos entrelazados de modo superficial de una cadena a otra, sólo por enlaces por puente de hidrógeno; de lo anterior se puede deducir, que ante un proceso de depolimerización, como lo



constituye el aumento de la temperatura, se necesitará menor energía térmica para fragmentarlo.

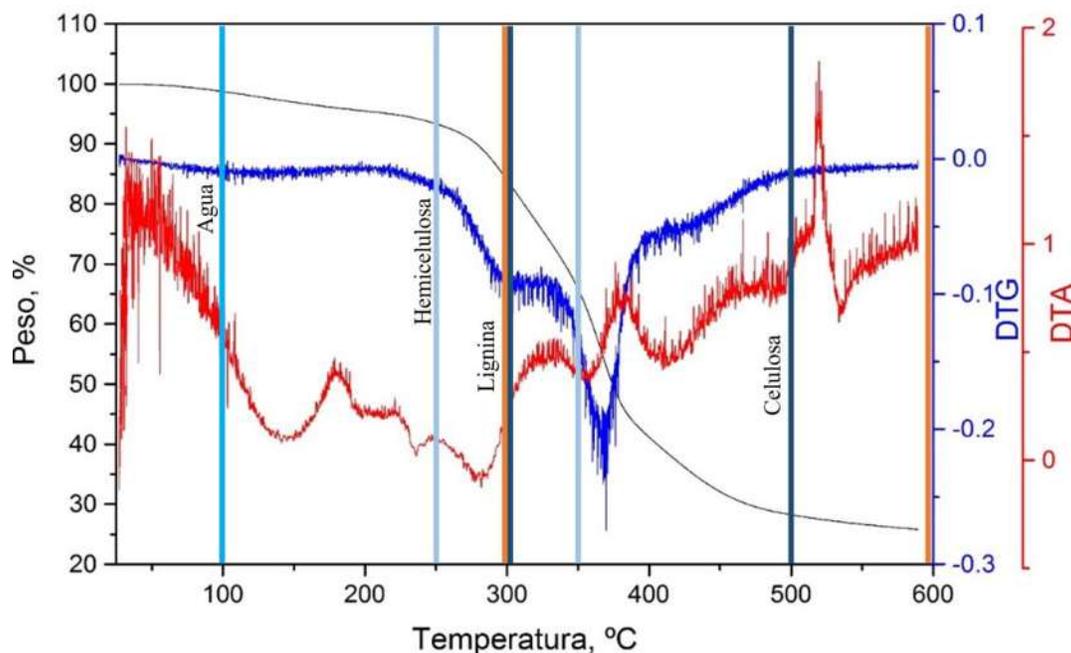


Figura 18. Análisis Termogravimétrico de la semilla de guayaba

Y el último intervalo de temperatura de 600°C, que es la temperatura en donde comienza la mayor descomposición de la lignina que es el intervalo de las líneas color naranja; debido a que es un polímero de estructura diversa por ser un complejo aromático, lo que explica su mayor estabilidad térmica (Manals Cutiño y col., 2011; Zapata y col., 2009).

El análisis termogravimétrico se elaboró con la finalidad de obtener la temperatura de deshidratación y descomposición de la semilla de guayaba, así como su estabilidad térmica del biosorbente.

8.1.7 Caracterización BET

La caracterización de fisisorción de nitrógeno de la semilla de guayaba y el tipo de poros presentes, se elaboró en el equipo Quantachrome Autosorb iQ instrument, esta metodología se describe en la sección 7.3.8.

En la Figura 19, los diagramas de fisisorción de nitrógeno de la semilla de guayaba el inciso A) de mesoporos presenta isothermas de adsorción de tipo III de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Figura 20), esta isoterma ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja; en cambio, en el inciso B) de microporos presenta una isoterma de adsorción de tipo II de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Figura 20), típica de sólidos macroporos o no



porosos. Además, se observa que el ciclo de histéresis no cierra adecuadamente, por lo que se indica que la muestra no presenta mesoporos ni microporos (Paz y col., 2013).

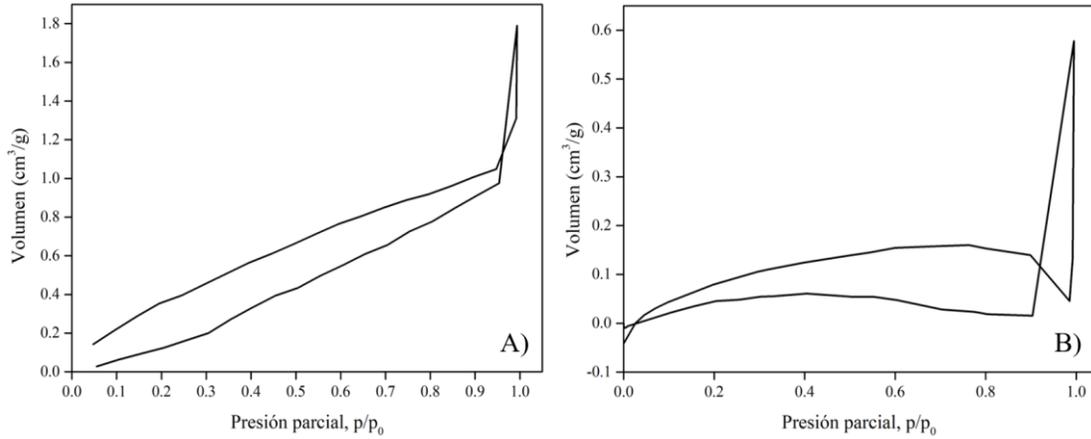


Figura 19. Análisis de fisisorción de nitrógeno de la semilla de guayaba natural A) mesoporos, B) microporos.

En la Figura 19, se puede percibir que el volumen de nitrógeno adsorbido aumenta conforme la presión parcial incrementa, sin embargo, a las presiones parciales de 0.85 a 1 la adsorción muestra un incremento drástico de volumen adsorbido. Y la misma tendencia se exhibe cuando sucede la desorción de nitrógeno.

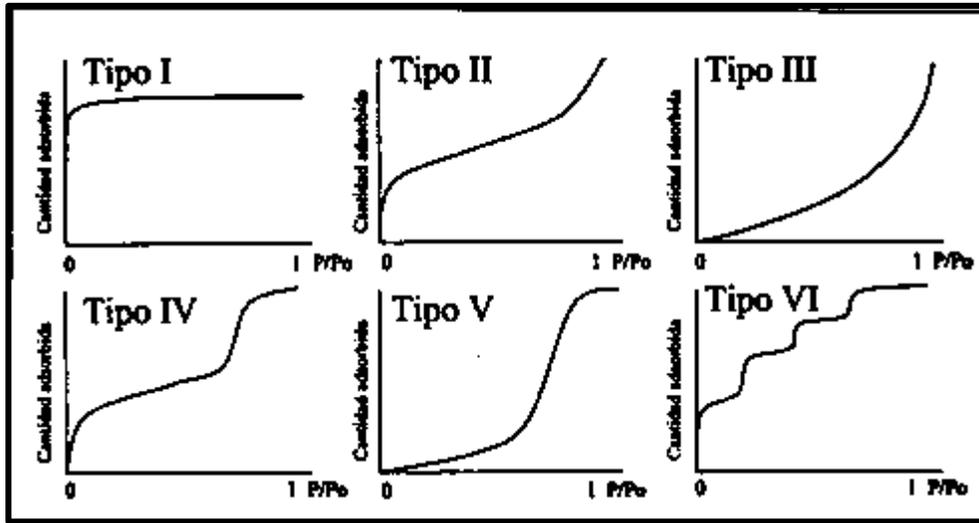


Figura 20. Tipos de isothermas de fisisorción de nitrógeno.

A continuación, en la Figura 21 se observa un esquema de cómo podría ser llevado a cabo la fisisorción de nitrógeno; donde se adsorben las moléculas de nitrógeno de manera ordenada, mientras que al momento de que las moléculas comienzan a desorberse, lo hacen de manera desordenada y colisionando entre ellas.



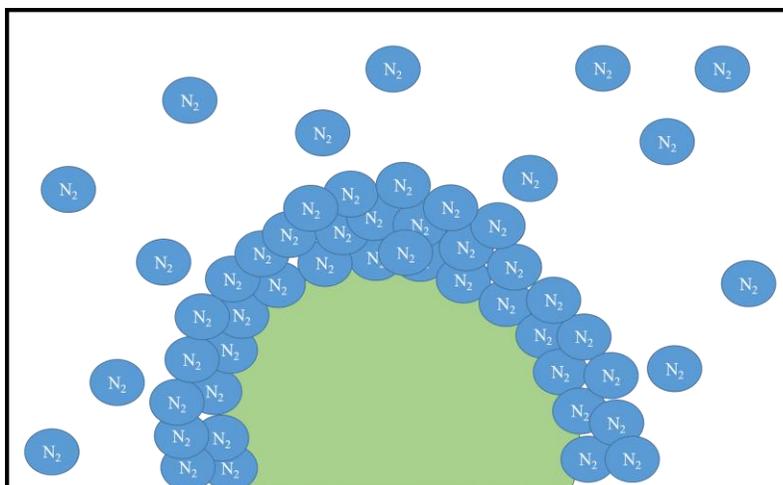


Figura 21. Esquema de proceso de adsorción y desorción de nitrógeno en SGN.

Con los dos gráficos anteriores y observándose en las gráficas, se muestra que la de mesoporos no cierra, lo contrario de la gráfica de microporos que se cruza, puede concluirse que la semilla de guayaba no es porosa, debido a que no presenta meso o microporos, ni una correcta histéresis de adsorción y desorción, se puede deducir que lo que ocurre es que adsorbe mayor volumen de lo que lo que desorbe, así que por esta situación podrían suponerse que quedan adsorbidas algunas moléculas de nitrógeno.

8.2 Cinéticas de biosorción de colorantes biosorbidos en SGM

8.2.1 Cinética de biosorción de AD71

Se realizaron cinéticas de biosorción de colorante AD71 como se describe en la sección 7.4.

A medida que se produce una reacción química, los datos cinéticos son necesarios para seleccionar las condiciones óptimas para el diseño de los sistemas de adsorción (Popa y col., 2017). Se observa un decaimiento de concentración del AD71 en la Figura 22, el equilibrio comienza aproximadamente en el tiempo de 105 minutos, por lo anterior se puede concluir que la velocidad de adsorción se da el punto de 180 min que corresponde a 3 horas; el cual se considera un tiempo adecuado para la remoción del colorante en el medio acuoso.

En la investigación de Mirzaei, Mahvi and Hossini (2017), estudiaron la cinética del colorante usando zeolita modificada, donde la cinética fue de 120 min y 25 mg/L de concentración, con esto se puede deducir que el tiempo obtenido en la cinética de AD71 en esta investigación es adecuado para la biosorción de dicho colorante comparado con dicho estudio.



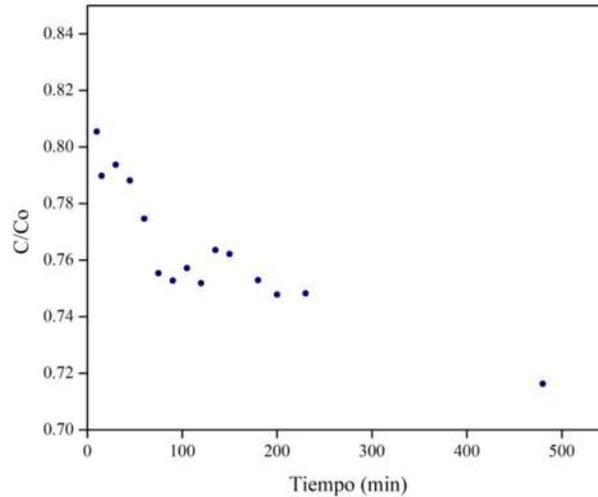


Figura 22. Decaimiento de la concentración con respecto al tiempo; agitación 150 rpm y concentración inicial de 10ppm

8.2.2 Cinética de biosorción de AD71 ajustada a modelos matemáticos.

Los resultados experimentales obtenidos en la cinética de biosorción son presentados en la Figura 22. A partir de dichos datos se procedió al análisis matemático de los mismos a fin de identificar el modelo cinético que mejor describe el proceso de biosorción utilizando los modelos mencionados anteriormente: pseudo primer orden y pseudo-segundo orden, mediante un análisis por regresión no lineal utilizando el programa Excel 2016 y Origin 9. Los resultados se muestran a continuación.

En la Figura 23 muestra el ajuste de los datos de cinética de AD71 con SGM al modelo de cinética de primer orden. De acuerdo a la Figura 23, donde los datos experimentales se encuentran ajustados al modelo de Lagergren, por lo cual se puede suponer que cada ion de AD71 se une a un sitio de adsorción de la superficie del adsorbente.



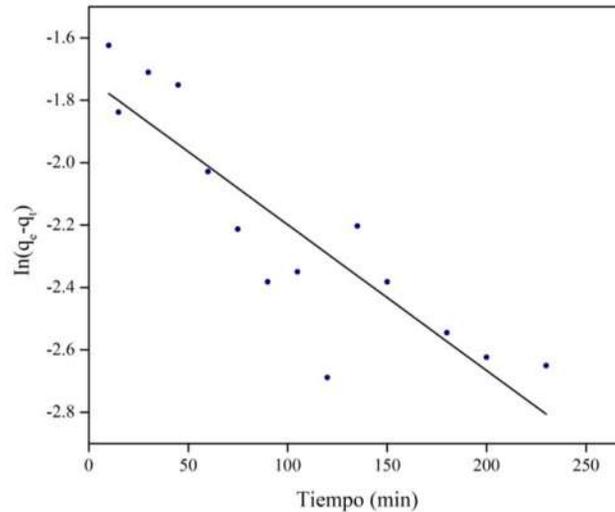


Figura 23. Cinética de biosorción de AD71 ajustada a un modelo matemático de primer orden

Mientras que la Figura 24 indica un ajuste al modelo matemático de pseudo segundo orden, este modelo indica un comportamiento de reacciones químicas de sorción entre el sorbente y los colorantes. En él se supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos del biosorbente (Ho y McKay, 1999).

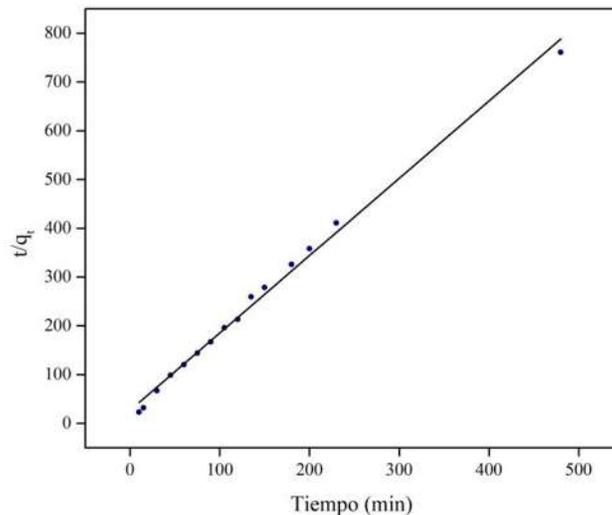


Figura 24. Cinética de biosorción de AD71 ajustada a un modelo matemático de pseudo-segundo orden; 150rpm y concentración inicial de 10ppm

La Tabla 9 muestra los parámetros cinéticos obtenidos de los ajustes a los distintos modelos de cinética evaluados en este estudio; donde los parámetros de ambos modelos, como ya se mencionó anteriormente los valores de K_1 y K_2 corresponden a las constantes de velocidad, q_e a la cantidad de AD71 sobre la superficie del adsorbente y h a la tasa de adsorción. En la cinética de colorante AD71, se designa un modelo de pseudo segundo orden debido a que se ajustó de mejor manera, obteniendo una regresión cuadrada de 0.9942, con una constante de



velocidad de biosorción de 0.09413 g/mg*min y una tasa de biosorción inicial de 0.6304 (g/mg*min)

Tabla 9. Cinética de biosorción de colorante AD71 ajustada a modelos matemáticos.

Modelo matemático	Parámetros
Primer orden (Largregen)	$K_1(1/\text{min}) = 0.004675$ $q_e(\text{mg/g}) = 0.1770$ $R^2 = 0.7806$
Pseudo segundo orden	$K_2(\text{g}/(\text{mg}*\text{min})) = 0.09413$ $h(\text{g}/\text{mg}*\text{min}) = 0.6304$ $R^2 = 0.9942$

Xiaohong Wang y colaboradores (2018); investigaron sobre la elaboración de adsorbentes compuestos de carbono y lignina para la adsorción de colorantes azoicos como azul directo 71; donde el proceso de adsorción sigue la cinética de pseudo segundo orden, por lo tanto, de igual manera, en este estudio para este colorante de AD71 sigue la misma cinética. Esto puede ser atribuido al colorante, que, debido a ser una molécula grande, necesita de dos sitios activos para biosorberse.

8.2.3 Cinética de biosorción de VB4

Se realizaron cinéticas de biosorción de colorante VB4 como se describe en la sección 7.4.

A medida que se produce una reacción química, los datos cinéticos son necesarios para seleccionar las condiciones óptimas para el diseño de los sistemas de adsorción (Popa y col., 2017). Se señala un decaimiento de concentración del colorante VB4, esto se muestra en la Figura 25 en donde se observa que el equilibrio comienza aproximadamente en el tiempo de 90 minutos, por lo que la cinética, muestra que el equilibrio de adsorción se da a los 135 minutos (2 horas con 15 min); en el trabajo de investigación de Chowdhury y Saha (2010), utilizaron polvo de concha de mar como material adsorbente para remover el VB4, observando que la cinética de biosorción corresponde a un tiempo de 250 minutos, y el equilibrio comienza a los 95 minutos y se establece a los 115 minutos, por lo anterior se considera un tiempo adecuado para la remoción del colorante en el medio acuoso el tiempo en este estudio.



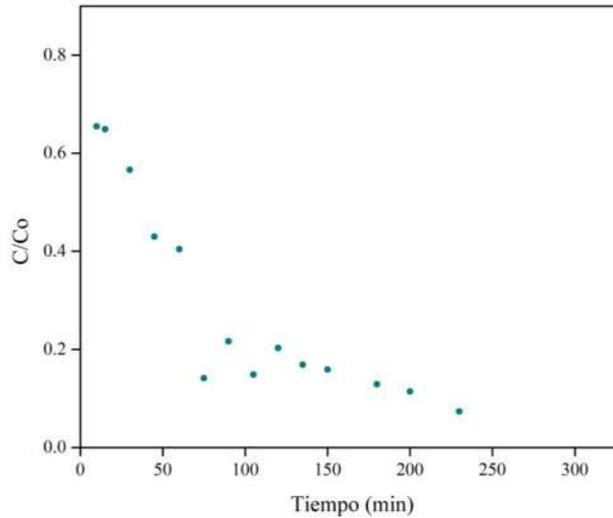


Figura 25. Decaimiento de la concentración con respecto al tiempo; agitación 150 rpm y concentración inicial de 10ppm

8.2.4 Cinética de biosorción de VB4 ajustada a modelos matemáticos

Los resultados experimentales obtenidos en la cinética de biosorción son presentados en la Figura 25. A partir de dichos datos se procedió al análisis matemático de los mismos a fin de identificar el modelo cinético que mejor describe el proceso de biosorción de colorante VB4 utilizando los modelos mencionados anteriormente: pseudo primer orden y pseudo-segundo orden, mediante un análisis por regresión no lineal utilizando el programa Excel 2016 y Origin 9. Los resultados se muestran a continuación.

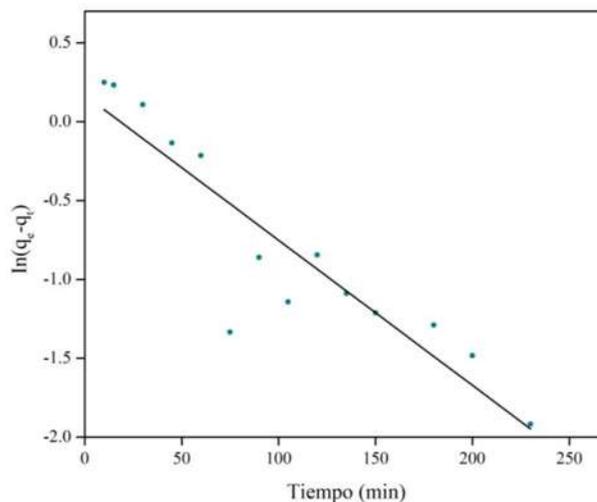


Figura 26. Cinética de biosorción de VB4 ajustada a un modelo matemático de primer orden

En la Figura 26 se observa el ajuste de los datos de cinética de VB4 con SGM al modelo de cinética de primer orden. De acuerdo a la Figura 11, donde los datos experimentales se



encuentran ajustados al modelo de Lagergren, por lo cual se puede suponer que cada ion de VB4 se une a un sitio de adsorción de la superficie del adsorbente.

Mientras que la Figura 27 indica un ajuste al modelo matemático de pseudo segundo orden, este modelo indica un comportamiento de reacciones químicas de sorción entre el sorbente y los colorantes. En él se supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos del biosorbente (Ho y McKay, 1999).

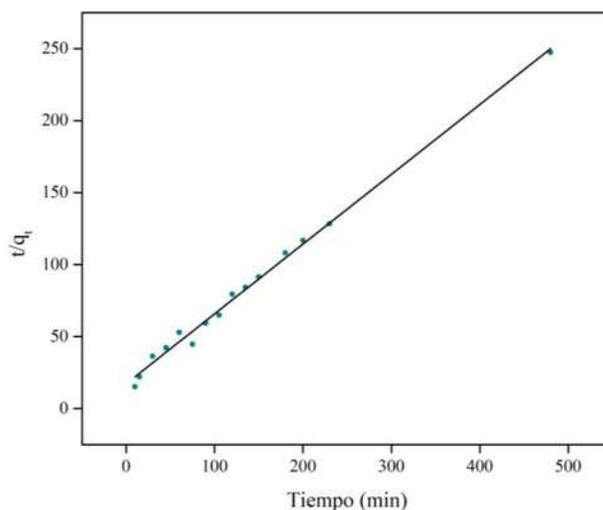


Figura 27. Cinética de biosorción de AD71 ajustada a un modelo matemático de pseudo-segundo orden; 150rpm y concentración inicial de 10ppm

Este resultado dado al ajuste del modelo cinético es el mismo en las siguientes investigaciones, donde de igual manera removieron el colorante VB4; Nuithitikul, Srikhun y Hirunpraditkoon, (2010), donde utilizan la cascara de durian para la remoción de este colorante; y la investigación de Crini y col., (2007) que elaboraron un adsorbente a base de ciclodextrina para la remoción de VB4; en ambas investigaciones mencionadas anteriormente, su modelo matemático cinético se ajustó a pseudo segundo orden, de igual manera que, en la investigación realizada en el presente trabajo con SGM para la remoción de dicho colorante, la cinética se ajustó al mismo modelo matemático de pseudo segundo; esta similitud de resultados con los dos trabajos anteriores mencionados y el presente trabajo, puede ser debido a que la molécula del colorante necesita de dos sitios activos para poder biosorberse en un material de tipo biosorbente.

La Tabla 10 revela los parámetros cinéticos obtenidos de los ajustes a los distintos modelos de cinética evaluados en este estudio; donde los parámetros de ambos modelos, como ya se mencionó anteriormente los valores de K_1 y K_2 corresponden a las constantes de velocidad, q_e a la cantidad de VB4 sobre la superficie del adsorbente y h a la tasa de adsorción. En la cinética de colorante VB4, se designa un modelo de pseudo segundo orden debido a que se



ajustó de mejor manera, obteniendo una regresión cuadrada de 0.9942, con una constante de velocidad de biosorción de 0.0135 g/mg*min y una tasa de biosorción inicial de 2.0628 (g/mg*min)

Tabla 10. Cinética de biosorción de colorante VB4 ajustada a modelos matemáticos.

<i>Modelo matemático</i>	<i>Parámetros</i>
<i>Primer orden (Largregen)</i>	$K_1 ((1/\text{min}) = 0.0092$ $q_e (\text{mg/g}) = 1.183748351$ $R^2 = 0.8338$
<i>Pseudo segundo orden</i>	$K_2 (\text{g}/(\text{mg}*\text{min})) = 0.0135$ $h (\text{g}/\text{mg}*\text{min}) = 2.0628$ $R^2 = 0.9942$

8.3 Dosis de biosorbente

8.3.1 Dosis de biosorbente para colorante AD71

Se realizaron experimentos de dosis de biosorbente de colorante AD71 como se describe en la sección 7.5.

Se realizaron experimentos de dosis de biosorbente para estimar cual es la cantidad adecuada de suministro en las pruebas de adsorción, como se muestra en la Figura 28; se indica que la mayor adsorción se obtuvo con la dosis de 0.1g de SGM, la adsorción obtenida fue de 0.2767 mg/g, y la menor adsorción fue de 0.0512 mg/g con la dosis de 1g. Por otra parte, se observa que conforme aumenta la cantidad de dosis suministrada la capacidad de adsorción disminuye.



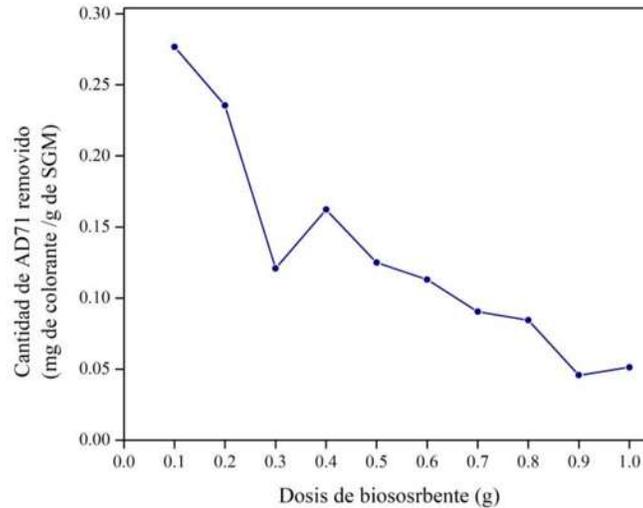


Figura 28. Influencia de dosis de biosorbente en la remoción del colorante AD71.

8.3.2 Dosis de biosorbente para colorante VB4

Se realizaron experimentos de dosis de biosorbente de colorante VB4 como se describe en la sección 7.5.

La dosis del biosorbente permite conocer la cantidad adecuada para los experimentos de adsorción, por lo que en la Figura 29 se logra identificar que la mejor adsorción fue con la dosis de 0.1g de SGM es la que se obtiene mayor biosorción de 0.8494 mg/g, mientras que la dosis de 1g fue la más baja con biosorción de 0.2050 mg/g; por otro lado, se observa que conforme aumenta la cantidad de dosis suministrada la capacidad de adsorción disminuye.

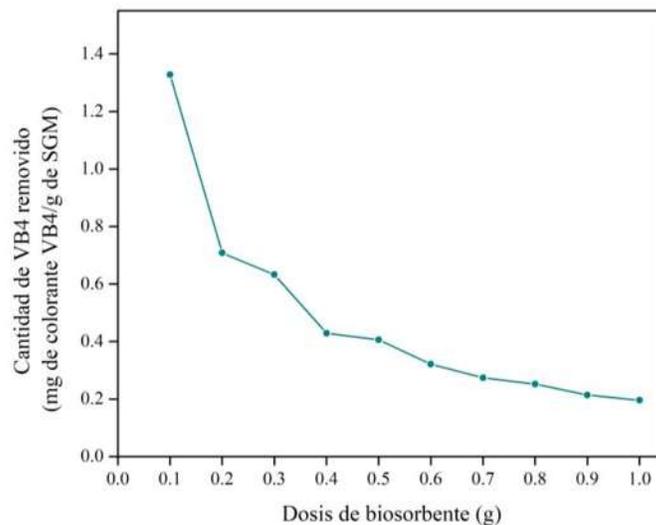


Figura 29. Influencia de dosis de biosorbente en la remoción del colorante VB4.



8.4 Influencia de pH

El pH es un parámetro importante en los procesos de adsorción, esto se debe a la ionización de grupos funcionales superficiales del material y composición de la solución; ocasionando que estos cambios de pH's afecten el grado de ionización y la especiación del adsorbato. El proceso de adsorción para este sistema es importante y depende del pH.

8.4.1 Influencia de pH de colorante azul directo 71 (AD71)

Se realizaron experimentos de influencia de pH en SGM para la biosorción de colorante AD71 como se describe en la sección 7.6.

En la Figura 30, que muestra la influencia de pH del colorante AD71, se presenta una tendencia de la disminución de adsorción conforme disminuye el pH, por lo que se observó una mayor remoción de colorante en pH de 2, 4 y 9, teniendo la mayor capacidad de adsorción con pH 2 de 0.842420 mg/g y la menor capacidad de adsorción de 0.08763 g/g con pH 11. Se considera que la mayor adsorción de un pH bajo es ocasionado a la mayor presencia de iones hidrogeno que tienen carga catiónica y el colorante es un compuesto aniónico, estas condiciones del medio acuoso favorecen a la adsorción del colorante en la semilla de guayaba magnetizada, sin embargo, el material tiene carga aniónica al igual que el colorante por lo que se puede predecir que si la biosorción fuera de manera física sería muy compleja debido a la igualdad de sus cargas se repelerían, en cambio, se puede predecir que se lleva a cabo de manera química, esto se puede deducir por la energía requerida para llevar una biosorción de tipo química se necesita mayor energía (3000kJ) que para una biosorción de tipo física (300kJ) por lo que es más fuerte la biosorción química y vence a la biosorción física. Debido a lo anterior mencionado de igual manera, se consideró utilizar los pH de 2, 4 y 9 para realizar pruebas de adsorción que son los que se indican con mayor remoción de colorante AD71.

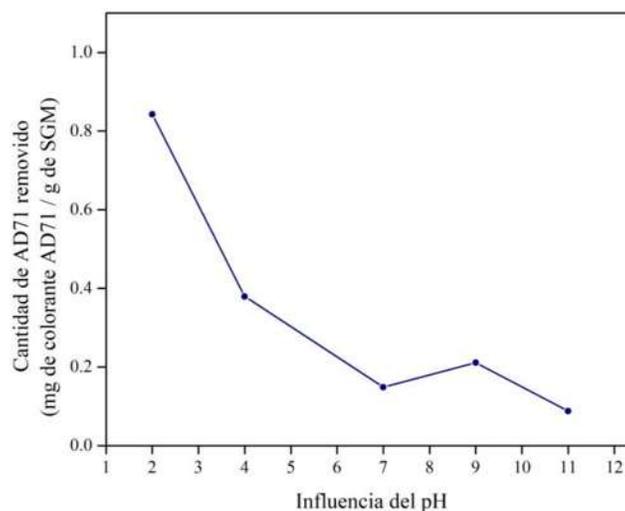


Figura 30. Influencia de pH en la biosorción del colorante AD71 en el material de SGM.



La disminución en la adsorción a pH superiores a 4 puede deberse a la repulsión entre especies con la misma carga (M. K. Dahri y col., 2015).

8.4.2 Influencia de pH para VB4

Se realizaron experimentos de influencia de pH de biosorbente de colorante VB4 como se describe en la sección 7.6.

En el Figura 31 se analiza la influencia de pH en la biosorción de VB4 en biosorbente de SGM, pese a que no se observa una influencia de pH, puede ser debido a que la mayor parte de la adsorción es de tipo quimisorción, sin embargo, no significa que no haya fisisorción, esto se debe a que la SGM tiene una carga aniónica y siendo el colorante catiónico, la adsorción es naturalmente favorecida con un medio acuoso con mayor carga catiónica debido a los iones de hidrógeno (M. K. Dahri y col., 2015), y probablemente favoreciendo a que suceda un porcentaje de fisisorción.

Por otro lado, se seleccionaron los pH que más influyen, pH 4, 7, y 11, donde la biosorción más alta se obtuvo con el pH 4, con una biosorción de 0.3978 mg/g, mientras que la biosorción más baja fue con el pH de 2 con biosorción de 0.3290 mg/g.

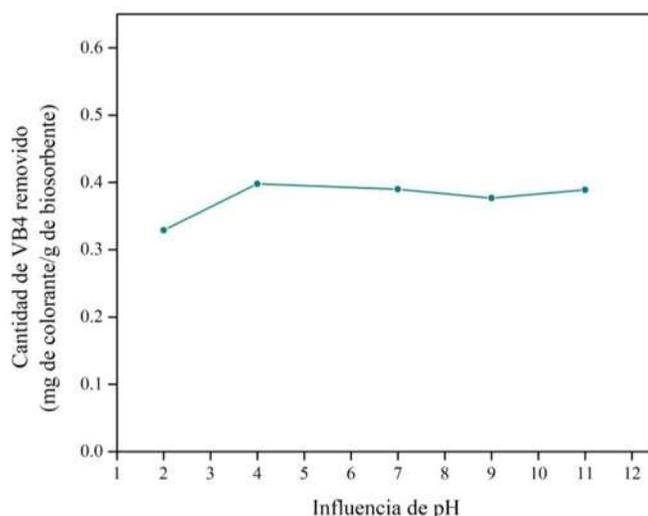


Figura 31. Influencia de pH de verde básico 4 en la biosorción de SGM.

Discutiendo los resultados obtenidos con las investigaciones de Ramos Rincón (2010), que trabajo utilizando caucho de café para la remoción de VB4, y Nuithitikul, Srikhun y Hirunpraditkoon (2010), sobre su investigación de remoción del mismo colorante a partir de carbón activado elaborado con cascara de durian; en ambos trabajos la influencia del pH no es significativa, a pesar de que son tres materiales distintos y son utilizados para la remoción del mismo colorante y no se observa cambio en el efecto del pH, se puede deducir que el colorante conserva la misma especie en todo el rango de pH, por lo que resulta insignificante la variación de dicho parámetro.



8.5 Isotermas de biosorción de colorantes

8.5.1 Isotermas de biosorción de colorante AD71

Se realizaron experimentos de isotermas de colorante AD71 como se describe en la sección 7.7.

Como resultado de los experimentos de equilibrio de adsorción de AD71 con biosorbente de semilla de guayaba magnetizada, fue obtenida la concentración en el equilibrio, C_e ; así como los valores de capacidad de adsorción en el equilibrio, q_e ; a tres condiciones de pH: 2, 4 y 9, a temperatura de 25°C.

Los valores menores de concentración en el equilibrio, del colorante AD71, se obtuvieron a pH 2, y en correspondencia con ello, a este mismo pH, se alcanzaron los mayores valores de capacidad de adsorción. Para la adsorción de AD71 la capacidad de adsorción se incrementó continuamente con el aumento de la concentración de equilibrio hasta llegar a un equilibrio, por lo que se puede decir que se alcanzó la saturación del material de SGM con el colorante.

Las isotermas son realizadas para ajustar un modelo matemático y verificar como es su comportamiento del material, es decir, si la adsorción se lleva a cabo en una monocapa o multicapa de la superficie del material.

8.5.2 Isotermas de biosorción de colorante AD71 ajustadas a modelos matemáticos

Los datos experimentales fueron ajustados al modelo matemático de Freundlich, en tres distintos pH 2, 4 y 9, y a temperatura de 25°C.

En la Figura 32 se muestra el modelo matemático de isotermas ajustados en un pH de 2, 4 y 9 para biosorción de AD71. El modelo con mejor ajuste fue el de Freundlich con $R=0.9947$ a un pH de 2, dicha isoterma es utilizada principalmente para describir superficies heterogéneas y biosorciones de multicapa. No obstante, se mostró una q_e máxima de 270 mg/g en un pH de 9 y una C_e máxima de 2215.2780 mg/L en pH de 2. Además, se observa también que la capacidad máxima de adsorción incrementa con el pH, es decir, a pH 2 y 4 la biosorción es baja a comparación del pH 9 con el cual se obtiene un q_e máxima relativamente alta; en la Figura 32 muestra que a ese mismo pH 9 la tendencia es que seguiría adsorbiendo a C_e muy bajas, lo cual favorece para concentraciones pequeñas de colorante que puedan ser altamente tóxicas, por otra parte, la mayor influencia de pH 9, puede ser atribuido a que a pesar de tener un material de carga mayormente aniónica como se muestra en el potencial Z a este pH, es posible que primero existe una quimisorción y posteriormente comienza un fisorción o a que el colorante se pueda estar adsorbiendo a la SGM a los grupos analizados en el FTIR como son los carboxilos o carbonilos a los nitrógenos que contiene el colorante en su molécula.



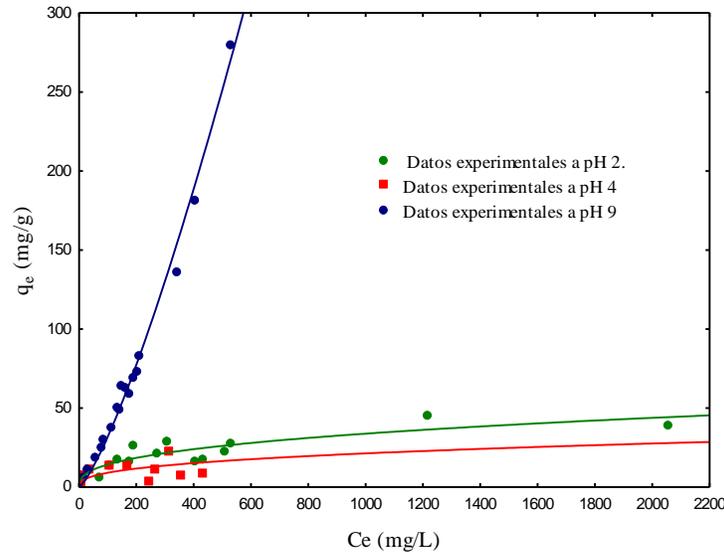


Figura 32. Isotermas de biosorción de AD71 ajustada al modelo matemático de Freundlich.

A continuación, en la Tabla 11 se muestran los resultados de los parámetros del modelo matemático de Freundlich, se observa que para el sistema de colorante AD71 con las micropartículas de semillas de guayaba magnetizadas variando tres pH (2, 4 y 9); el modelo que mejor ajusto a los resultados experimentales fue Freundlich. Este resultado indica que la superficie de la materia es de tipo heterogénea con diferentes sitios con afinidad para remover el colorante AD71 y por lo tanto es una biosorción que posiblemente se lleva a cabo en multicapa. El pH 2 fue el que arrojó el resultado de mejor regresión cuadrada fue de 0.9947, dando como constante de la capacidad relativa de biosorción del biosorbente de 0.0851 L/mg y la constante de intensidad de sorción de 1.2858.

Tabla 11. Isotermas de biosorción de AD71 ajustadas a modelos matemáticos.

Isoterma	pH 2	pH 4	pH 9
Freundlich	K_f (L/g) = 0.0851 $1/n$ = 1.2858 R=0.9947	K_f (L/g) = 1.6427 $1/n$ = 0.3711 R=0.7265	K_f (L/g) = 2.5511 $1/n$ = 0.3741 R=0.8890

8.5.3 Isotermas de biosorción de colorante VB4

Se realizaron experimentos de isotermas de colorante VB4 como se describe en la sección 7.7.

Como resultado de los experimentos de equilibrio de adsorción de VB4 con biosorbente de semilla de guayaba magnetizada, fue obtenida la concentración en el equilibrio, C_e ; así como los valores de capacidad de adsorción en el equilibrio, q_e ; a tres condiciones de pH: 4, 7 y 11, a temperatura de 25°C.



Para la adsorción de VB4 la capacidad de adsorción se incrementó continuamente con el aumento de la concentración de equilibrio hasta llegar a un punto de equilibrio.

Los resultados de los experimentos de equilibrio de adsorción de VB4 con biosorbente de semilla de guayaba, fue obtenida la concentración en el equilibrio, C_e ; así como los valores de capacidad de adsorción en el equilibrio, q_e ; a tres condiciones de pH: 4, 7 y 11, a temperatura de 25°C.

8.5.4 Isotermas de biosorción de colorante VB4 ajustadas a modelos matemáticos

El modelo matemático ajustado para las isotermas fue Freundlich, en tres distintos pH 4, 7 y 11; y temperatura de 25°C. De los cuales para los tres pH; el modelo con mejor ajuste fue Freundlich.

En la Figura 33 se muestra el modelo con mejor ajuste que fue el de Freundlich que describe la adsorción de los sistemas heterogéneos y la adsorción en multicapa. Por otro lado, se mostró una q_e máxima de 118 mg/g a pH 7 y una C_e de 2213.385 mg/L a pH 4. Dando una alta biosorción a pH 7 en el que se obtiene la mayor remoción de colorante VB4. Sin embargo, se indica en la figura que las isotermas 4 y 11 tiene capacidades de adsorción similares, en cambio, en pH 7 siendo el pH de medio de este intervalo de 4 a 11, revela la mejor adsorción entre los tres pH, esto puede ser atribuido a que se pueden activar ciertos grupos funcionales en diferentes pH, siendo el pH de 7 el que favorece a la activación de los grupos funcionales apropiados para la mayor remoción de VB4 (Dotto, Lima y Pinto, 2012).

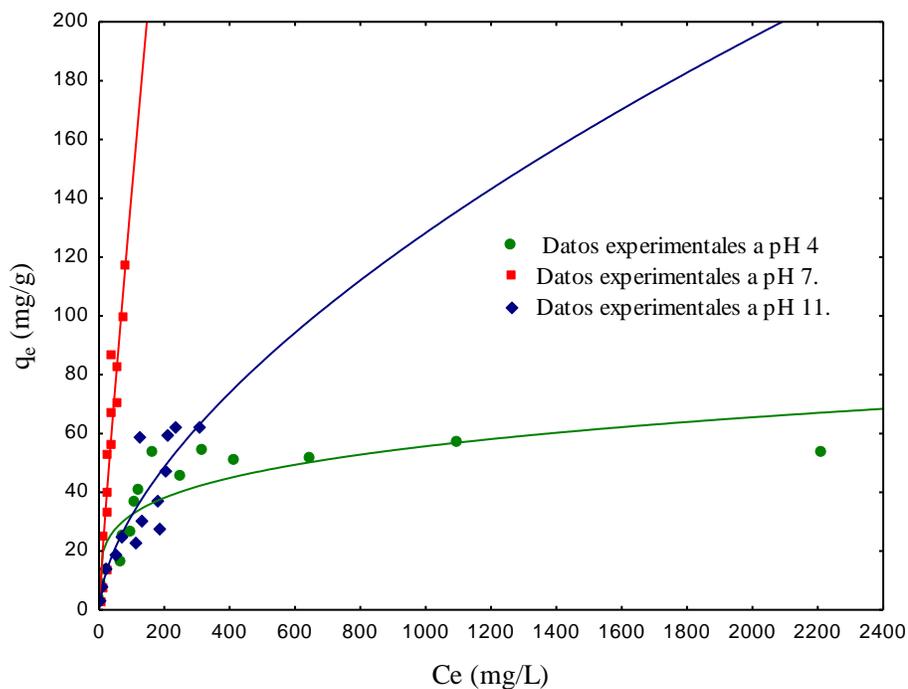


Figura 33. Isotermas de biosorción de VB4 ajustada al modelo matemático de Freundlich.



Posteriormente, en la Tabla 12 se muestran los resultados de los parámetros del modelo matemático de isotermas ajustado, se observa que para el sistema de colorante VB4 con las micropartículas de semillas de guayaba magnetizadas variando tres pH (4, 7 y 11); el modelo que mejor se ajustó a los resultados experimentales fue Freundlich. Este hecho indica que la superficie de la materia es de tipo heterogénea con diferentes sitios con afinidad para remover el colorante VB4 y por lo tanto es una biosorción es de tipo multicapa. Dando un ajuste de $R= 0.9347$, la constante de la capacidad relativa de biosorción del biosorbente de 2.2655 y una constante de la intensidad de sorción de 0.8979.

Tabla 12. Isotermas de biosorción de VB4 ajustadas a modelos matemáticos.

Isoterma	pH 4	pH 7	pH 11
Freundlich	K_f (L/g) = 010.95 $1/n = 0.2353$ $R = 0.8726$	K_f (L/g) = 2.2655 $1/n = 0.8979$ $R = 0.9347$	K_f (L/g) = 1.9961 $1/n = 0.6026$ $R=0.8765$

8.6 Disolventes para la desorción de VB4

Se realizaron experimentos de desorción de colorante VB4 como se describe en la sección 7.8.1.

Para seleccionar un solvente adecuado, económico y de fácil recuperación, el proceso de desorción del VB4 presente en el biosorbente de SGM se hicieron algunas pruebas preliminares para probar distintos solventes y evaluar el solvente con el que se obtiene una mayor y rápida desorción

En la Tabla 13, se muestran los distintos solventes utilizados y la concentración que se pudo desorber de la SGM, tomando en cuenta que la máxima adsorción de colorante VB4 en la SGM era de 294.3377 mg/g, por lo que a continuación se observa que el agua desionizada, acetona, metanol, etanol, 2- propanol, metanol con acetona y metanol con NaOH son los que indicaron una mayor desorción, sin embargo, los dos solventes que se eligieron fue el agua desionizada y el metanol al 99%.

El agua desionizada fue seleccionada por ser el disolvente universal, por el costo y su fácil obtención, y como segundo solvente fue elegido el metano igualmente por el costo y la fácil destilación, así que con ellos tiene como ventaja que ayudara a la recuperación del solvente y se puede aprovechar para la próxima desorción.

El etanol, acetona, y el 2-propanol, aun que dieron un buen resultado de desorción, no fue seleccionado debido a su mayor costo y más compleja destilación que el metanol.



Tabla 13. Pruebas de distintos disolventes para la desorción de colorante VB4 presente en SGM.

<i>Disolvente</i>	<i>Concentración desorbida de colorante VB4 (ppm)</i>
<i>2-Propanol</i>	35.6845
<i>Acetona</i>	12.6542
<i>Agua desionizada</i>	13.8855
<i>Diétil-éter</i>	1.026
<i>Etanol</i>	25.6584
<i>H₂SO₄</i>	5.2654
<i>HCl</i>	0.6854
<i>KOH</i>	1.6845
<i>Metanol</i>	33.4866
<i>Metanol con acetona</i>	11.364
<i>NaOH</i>	0.9845
<i>NaOH con Metanol</i>	36.3641
<i>n-Hexano</i>	0
<i>Tolueno</i>	0.0654

Por otro lado, con el n-hexano sucedió que el material se aglomeraba por lo cual significa que el n-hexano siendo hidrofóbico, entonces el biosorbente es hidrofílico, lo que indica que por dicha razón desorbe mejor en sustancias polares, y las sustancias polares entre el agua y el n-Hexano son los alcoholes, favoreciendo a las cadenas más largas, por lo cual con el 2-propanol se tiene mejor desorción.

La desorción de colorantes presentes en biosorbentes es importante para evaluar la posibilidad de volver a utilizar el biosorbente en la remoción de los mismos contaminantes probados y valorar si la estructura del biosorbente no se ve afectada para poder utilizarlo nuevamente en el proceso de biosorción.



8.6.1 Desorción de VB4 con metanol o agua a 25°C

Se realizaron experimentos de desorción de biosorbente de colorante VB4 con metanol o como solvente como se describe en la sección 7.8.2 y 7.8.4. Posteriormente, se muestran los resultados obtenidos de la desorción de VB4 con metanol o agua desionizada como solvente.

Se logra observar en la Figura 34 que conforme pasa el tiempo la desorción es mayor, el tiempo máximo fue de 36h con 39 min, sin embargo, se dejó seguir trabajando la desorción y llego un punto en el que la desorción era muy lenta, así que se aumentó la velocidad del flujo y el resultado fue que la desorción continuaba disminuyendo lentamente, lo que significa que al aumentar el tiempo (70 minutos) y disminuir la velocidad no fue favorable o afectada la difusión por lo que no es un problema de difusión sino de disolución, lo que quiere decir, que se necesita otro disolvente y como se predice en los modelos matemáticos de cinética, lo más probable es que suceda una quimisorción entre el colorante y el biosorbente, por este motivo se necesitaría otro solvente más favorable.

A continuación, se muestra en la Figura 34 el porcentaje de desorción de colorante VB4, donde el porcentaje recuperable al pasar el tiempo de 36h y 39min y un volumen de 170 mL es de 2.56% para el agua, mientras que para el metanol es de 16.66%, lo cual señala que se desorbe de mejor manera y con mayor rapidez con el solvente de metanol que con el agua.

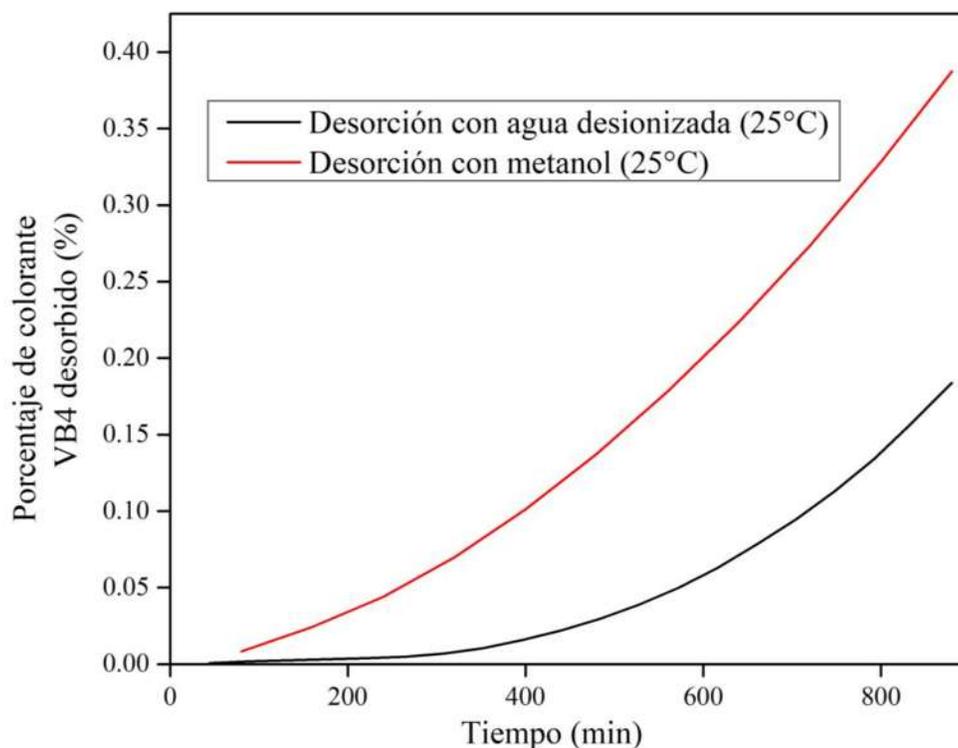


Figura 34. Porcentaje de desorción del colorante VB4 presente en SGM utilizando agua o metanol a 25°C



La desorción de colorantes presentes en biosorbentes es importante para evaluar la posibilidad de volver a utilizar el biosorbente en la remoción de los mismos contaminantes probados y valorar si la estructura del biosorbente no se ve afectada para poder utilizarlo nuevamente en el proceso de biosorción, en el caso de la utilización de metanol o agua como solvente, no muestra una cantidad de desorción favorable para poder reutilizar el biosorbente, este comportamiento se atribuye a que probablemente hay mayor quimisorción que fisisorción por lo cual se necesitaría utilizar un solvente que pueda desorber la quimisorción (Jiang, Dinh y Hsieh, 2017).

8.6.2 Desorción de VB4 con metanol o agua a 35°C

Se realizaron experimentos de desorción de biosorbente de colorante VB4 con metanol o agua a 35°C como solvente como se describe en la sección 7.8.3 y 7.8.5. Posteriormente, se muestran los resultados obtenidos de la desorción de VB4 con colorante con metanol o agua como solvente.

Se aumentó la temperatura del metanol para probar si tiene influencia la temperatura para una mayor desorción en un tiempo de 1h 55 min, y los resultados fueron que no tiene una influencia por la temperatura para el metanol como solvente, sin embargo, con el agua si existe una influencia en la rapidez de desorción, Lo cual se puede atribuir a que el metanol tiene un punto de ebullición bajo y la temperatura elevada podría causar que se evapore el metanol desfavoreciendo a la desorción del biosorbente con colorante VB4, además el uso de menor temperatura ayudará a un ahorro de energía y volumen de solvente (Farnoudian-Habibi y col., 2015)

En la siguiente Figura 35 se observa el porcentaje de desorción de colorante VB4 con agua como solvente elevando la temperatura a 35° C, donde el resultado obtenido fue de 0.08% con agua desionizada como solvente y 0.02% con metanol como solvente; obteniendo una comparación con los resultados a diferentes temperatura se percibe que 1.55 h y un volumen de 24 mL en el metanol la desorción no fue favorecida, sin embargo, para el agua a 35°C desorbe lo mismo en menor tiempo que a 25°C que en el mismo tiempo desorbe 0.04%.



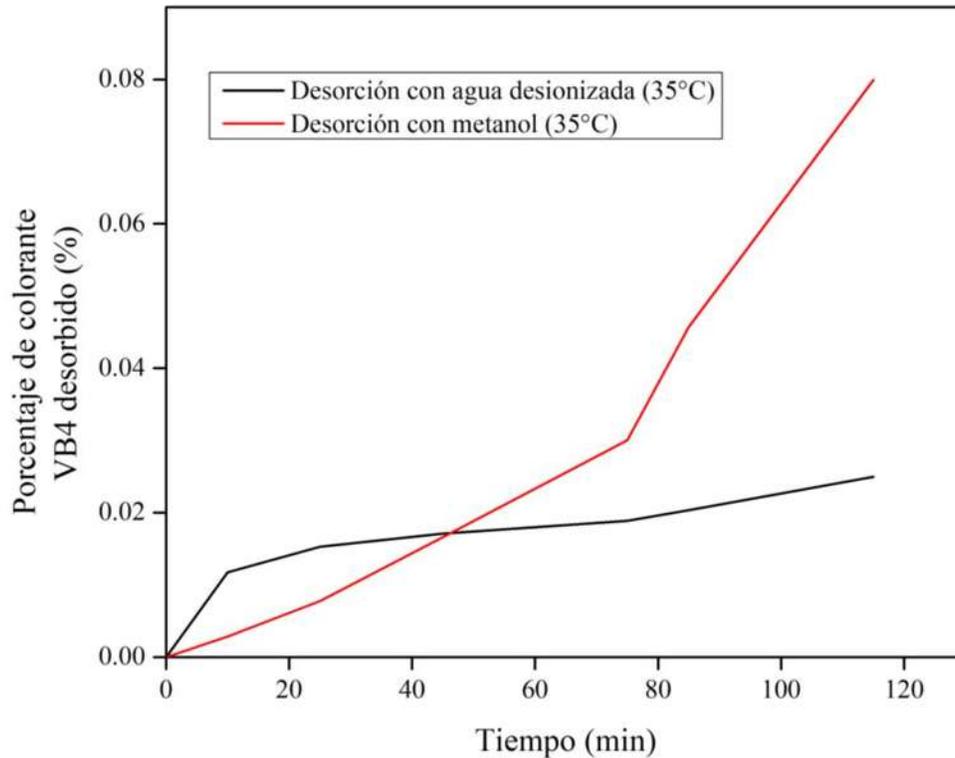


Figura 35. Porcentaje de desorción del colorante VB4 presente en SGM utilizando agua o metanol a 35°C

Por lo tanto, se observa que elevar la temperatura si tiene buenos resultados ya que ayuda a que haya mayor desorción del colorante VB4 adsorbido en SGM con agua desionizada, sin embargo, la desorción con agua es muy lenta y no se obtiene una recuperación significativa incluso con el aumento de temperatura.

La desorción de colorantes presentes en biosorbentes es importante para evaluar la posibilidad de volver a utilizar el biosorbente en la remoción de los mismos contaminantes probados y valorar si la estructura del biosorbente no se ve afectada para poder utilizarlo nuevamente en el proceso de biosorción, en el caso de la utilización de metanol o agua como solvente, no muestra una cantidad de desorción favorable para poder reutilizar el biosorbente, este comportamiento se atribuye a que probablemente hay mayor quimisorción que fisisorción por lo cual se necesitaría utilizar un solvente que pueda desorber la quimisorción (Jiang, Dinh y Hsieh, 2017).



CAPÍTULO IX

CONCLUSIONES



Capítulo IX

CONCLUSIONES

Las micropartículas de semillas de guayaba presentan capacidad de biosorción de colorantes textiles como azul directo 71 y verde básico 4, al modificarlas se incorporan grupos funcionales que incrementan dicha capacidad.

En las cinéticas de biosorción SGM sucede a un tiempo relativamente alto, en comparación con otros biosorbentes utilizados para la adsorción de colorantes textiles como estos. El modelo matemático que mejor describe las cinéticas de remoción de colorantes textiles, fue el de pseudo segundo orden para ambos colorantes, lo cual indica una adsorción que se lleva a cabo como multicapa; y en conjunto con la caracterización de FTIR también señala un posible mecanismo de quimisorción en estos sistemas.

Respecto al efecto que tiene el pH en la biosorción, se observó que es nula para el colorante VB4. En cuanto al colorante AD71 tiene variación con el pH esto indica que posiblemente se presenta adsorción química y física.

Por otra parte, las isotermas revelaron que el material tiene una adsorción heterogénea y multicapa; ajustándose de mejor manera al modelo de Freundlich para ambos colorantes.

Con la caracterización de la superficie de las micropartículas, se determinó que los grupos funcionales involucrados en la remoción de colorantes utilizados son los grupos carboxilo, carbonilo e hidroxilo principalmente.

El biosorbente obtenido de la semilla de guayaba se puede considerar como un adsorbente de bajo costo por su gran disponibilidad de la materia prima y fácil obtención.



CAPÍTULO X

BIBLIOGRAFÍA



Capítulo X

BIBLIOGRAFÍA.

- Adriana Cortázar Martínez, Claudia Coronel Olivares, Adelfo Escalante Lozada, César González Ramírez. (2010). Contaminación generada por colorantes de la industria textil. 6/Junio/2018, de Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo Sitio web: <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa4/n3/e1.html>
- Alvarado Jiménez Montolla, Jesús. (2011). Structural modification of extracted lignin from iow rank for manufaccturation of synthetic Woods. *Revista Tecnura*, 15 (28):68-82.
- Amézquita, H. J., (2010). Modificación de la capacidad adsorbente de fibras de carbon activado para la eliminación de metales pesados (Tesis de Maestría). Universidad Autónoma de Nuevo León, Nuevo León.
- Anjaneyulu, Y.; Chary, N. S.; Suman Raj, D. S. (2005). Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* (2005) 4:245–273.
- Apreutese, R., Catrinescu, C., Teodosiu, C. (2008). Surfactant-modified natural zeolites for environmental applications in water purification, *Environmental Engineering and Management Journal*, Vo. 7, No. 2, ISSN 149-161.
- Ascensión Sanz Tejedor. (2011). La industria de los colores y los pigmentos. 20 Julio 2018, de Química Orgánica Industrial Sitio web: <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-11.php>
- Bhatnagar, A.; Sillanpää, M. (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-A review. *Chemical Engineering Journal* Volume 157, Issues 2-3, 1. Pages 277-296.
- Bourgeois P., Aurore G.S, Jacqueline A., y H Joseph. (1988). Processing Guava seeds: Kernel oil and abrasive shell powder. *Cahiers Agric.*, 7: 105-109.
- Cañizares-Villanueva, R. O. (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología*. 42: 131-143.
- Carrera A. (2008). Adsorción siguiendo el modelo de isoterma de adsorción de Langmuir. <http://www.quimica.urv.es/~w3siiq/DMAPLE/Alumnes02-03/Aalbertocarrera.html> (Accesada en Junio 2018).
- Castro C. (1998). Estudios de remoción de Cadmio y Plomo de aguas residuales industriales por adsorción empleando arcillas. Tesis licenciatura. Facultad de ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia Bogotá.



- Chan Li., Wang, X., Meng, D. and Zhou, L. (2018). Facile synthesis of low-cost magnetic biosorbent from peach gum polysaccharide for selective and efficient removal of cationic dyes. *International Journal of Biological Macromolecules*, (107), pp.1871-1878.
- Cheriaa, J., Khairredine, M., Rouabhia, M. and Bakhrouf, A. (2012). Removal of Triphenylmethane Dyes by Bacterial Consortium. *The Scientific World Journal*, 2012, pp.1-9.
- Chowdhury, S. and Saha, P. (2010). Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 164(1), pp.168-177.
- Contreras Q. Héctor J., Trujillo P. Hugo A. (2010). Espectroscopia ATRFTIR de Celulosa: Aspecto Instrumental y Tratamiento Matemático de Espectros. *Red de revistas científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal, eGnosis Vol.8 (9):1665-5745.*
- Cortés-Martínez Raúl. (2007). Efecto de la modificación de una zeolita natural Mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol. Tesis de doctorado en ingeniería en Ciencias del Agua. Facultad de Ingeniería. Universidad Autónoma del Estado de México Centro interamericano de Recursos del Agua. Toluca, Estado de México, México. 182pp.
- CRINI, G., PEINDY, H., GIMBERT, F. and ROBERT, C. (2007). Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology*, 53(1), pp.97-110.
- Dávila M. 2016. Sorption of 17 α -Ethinylestradiol by Surfactant-Modified Zeolite. *Rich Tuff Aqueous Solutions. Water, Air & Soil Pollution*, ISSN: 1573-2932.
- Dávila-Jiménez, M. M.; Elizalde-González, M. P.; Hernández-Montoya, V.; 2009. Performance of mango seed adsorbents in the adsorption of anthraquinone and azo acid dyes in single and binary aqueous solutions. *Bioresource Technology* 100 (2009) 6199–6206.
- Demirbas, A. (2008). Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Silla Science, Trabzon, Turkey. Journal of Hazardous Materials* 167(2009) pp. 1-9.
- Demirbas, A.; (2008a). Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Sila Science, Trabzon, Turkey. Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 1–9.
- Demirbas, A.; (2008b). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials* 157 (2008) 220–229.



- Dogan, M., Abak, M. (2008). Biosorption of Methylene Blue from Aqueous. Solutions by Hazelnut Shells: Equilibrium, Parameters and Isotherms. *Water Air Soil Pollut* (2008) 192:141-153.
- Doğan, M.; Abak, H.; Alkan, M. (2008). Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Hazelnut Shells: Equilibrium, Parameters and Isotherms. *Water Air Soil Pollut* (2008) 192:141–153
- Dotto, G., Lima, E. and Pinto, L. (2012). Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: Equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. *Bioresource Technology*, 103(1), pp.123-130.
- Dwivedi, A. D., Dubey, S. P., Hokkanen, S., & Sillampää, M. (2014). Mechanistic investigation on the green recovery of ionic, nanocrystalline, and metallic gold by two anionic nanocelluloses. *Chemical Engineering Journal*. 253, 316-324.
- Espitia Sibaja Héctor Mauricio. (2010). Tesis para obtener el grado de Magíster en ciencias. Químicas. Aislamiento de nanofibras de celulosa a partir de residuos agroindustriales de fique y caña de azúcar, con potencial aplicación en reforzamiento de polímeros termoplásticos. Universidad Nacional De Colombia.
- F. Klages. 1968. Tratado de Química Orgánica. Colorantes. Ed. Reverté. Pág 33.
- Farnoudian-Habibi, A., Kangari, S., Massoumi, B. y Jaymand, M. (2015). Determination of losartan potassium in the presence of hydrochlorothiazide via a combination of magnetic solid phase extraction and fluorometry techniques in urine samples. *RSC Advances*, 5(124), pp.102895-102903.
- Flores T. Guadalupe E. (2004). Evaluación de la contaminación por el vertido de aguas residuales provenientes de la industria textil en Zinapécuaro, Michoacán. IPN. D.F. México.
- Fomina M., Gadd G. M . (2014). Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology* 106, 3 – 14.
- Forgacs, E.; Cserháti, T.; Oros, G.; (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. Review article. *Environment International* 30 (2004) 953– 971.
- Franca, A. s. Oliveira, L. S., Nunes, A. A., Alves C. C. (2010). Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of absorbents. *Bioresource technology* 101 (2010) 1068-1074
- Francois, B. (1991). Eater treatment handbook. Vol 1. Degrémont. France.
- Freeman H.M. (1989). Estandar Handbook of Hazardous Water Treatment and Disposal. 1° ed. *McGraw-hill*. New York. 47pp.



- García G. T. y Gamboa J.M., (1981). Importancia del control de la calidad en el departamento de teñido en una planta de acabado de telas poliéster filamento. Tesis profesional. ESIT-IPN. México. 112pp
- García-Fajardo, J. A., Ramos-Godínez, M. D. R., & Mora-Galindo, J. (1999). Estructura de la semilla de aguacate y cuantificación de la grasa extraída por diferentes técnicas. *Revista Chapingo Serie Horticultura*, 5, 123-128.
- García-Morales MA, Roa-Morales G, Barrera-Díaz C, Martínez Miranda V, Balderas Hernández P, Pavón Silva TB. (2013). Integrated Advanced Oxidation Process (Ozonation) and Electrocoagulation Treatments for Dye Removal in Denim Effluents. *Int. J. Electrochem. Sci.* 8:8752 – 8763.
- Giles C. H. y Hassan A. S. A. (1958). Adsorption at organic surfaces. V. A study of the adsorption of dyes and other organic solutes by cellulose and chitin, *Journal of the Society Dyers and Colourists*, 846-857.
- Giles C.H., Hassan A. S. A. y Subramanian R. V. R. (1958). Adsorption at organic surfaces. IV – Adsorption of sulphonated azo dyes by chitin from aqueous solution, *Journal of the society of dyers and Colourists*, 682-688.
- Giri, J., Adhikari, R. (2012). A brief review on extraction of nanocellulose and its application. *Bibechama*, 9. 81-87.
- Gonga, R.; Li, M.; Yang, C.; Suna, Y.; Chen, J; (2005). Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull. Short communication. *Journal of Hazardous Materials B121* (2005) 247–250.
- Gosselin D. C., F. E. Harvey y C. D. Frosto (2001). Geochemical evolution of groundwater in the Great Plains (Dakota) aquifer of Nebraska: implications for the management of a regional aquifer system. *Groundwater Journal Information*. 39(1): 98-108.
- Günay A., E. Arslankaya y I. Toson. (2007). Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetic. *Journal of Hazardous Materials*. 146(1-2): 362-371.
- Gutiérrez-Segura E, Solache-Ríos M, Colín-Cruz A. (2009). Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*. 170:1227–1235.
- Hafshejani, M., Ogugbue, C. and Morad, N. (2013). Application of response surface methodology for optimization of decolorization and mineralization of triazo dye Direct Blue 71 by *Pseudomonas aeruginosa*. *3 Biotech*, 4(6), pp.605-619.
- Ho, Y. and McKay, G. (2002). Application of Kinetic Models to the Sorption of Copper(II) on to Peat. *Adsorption Science & Technology*, 20(8), pp.797-815.



- Ho, Y.S. and McKay, G. (2002) *Adsorpt. Sci. Technol.* 20, 797)
- Ho, Y.S.; McKay, G. (2003). Sorption of dyes and copper ions into biosorbents. *Process Biochemistry* 38 (2003) 1047-1061.
- Jiang, F., Dinh, D. y Hsieh, Y. (2017). Adsorption and desorption of cationic malachite green dye on cellulose nanofibril aerogels. *Carbohydrate Polymers*, 173, pp.286-294.
- Kadirvelu, K.; Thamaraiselvi, K.; Namasivayam, C.; (2001). Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. Short communication. *Bioresource Technology* 76 (2001) 63-65.
- Kanti Dutta, S., & Chakraborty, S. (2016). Pore-scale dynamics of enzyme adsorption, swelling and reactive dissolution determine sugar yield in hemicellulose hydrolysis for biofuel production. *Scientific Reports*, (6).
- Khalil, K.M.S. and Makhlof, S.A. (2008) High surface area thermally stabilized porous iron oxide/silica nanocomposites via a formamide modified sol-gel process. *Applied Surface Science* 254(13), 3767-3773.
- Klemm, D., Schumann, D., Kramer, F., Hebler, N., Hornung, M., Schmauder, H. P. & Marsch, S. (2006). Nanocellulose as innovative polymers in research and application. *In Polysaccharides li* (pp. 49-96). Springer Berlin Heidelberg.
- Kratochvil, D (1997). Study of the metal biosorption process utilizing *Sargassum* seaweed biomass, ph. D. Thesis, McGill University, Motreal, Canada.
- Kuyucak N. y Volesky B. (1989). Accumulation of cobalt by marine alga, *Biotechnology and Bioengineering*,
- Lakshmi, U. R.; Srivastava, V. C.; Mall, I. D.; Lataye, D. H. (2009). Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 710-720.
- López Barbosa G. y Guerrero Tejo C. (1993). Planificación estratégica para la recuperación del agua residual dentro de la industria textil en acabados y su reutilización en diversas áreas y procesos. Tesis profesional. ESTI-IPN. México. 95pp.
- López Barbosa G. y Guerrero Trejo C. (1993). Planificación estratégica para la recuperación del agua residual dentro de la industria textil en acabados y su reutilización en diversas áreas y procesos. Tesis profesional, ESIT-IPN. México, 95 pp.
- López, Leal M. A. (2009). Aprovechamiento de los residuos del procesamiento de la madera (aserrín de pino) para tratamiento de aguas contaminadas con arsénico. Tesis de licenciatura facultad de biología, U.M.S.N.H., Morelia, Michoacán, México. 19pp.



- López, Leal. M. A. (2009). Aprovechamiento de los residuos del procesamiento de la Madera (aserrín de pino) para tratamiento de aguas contaminadas con arsénico. Tesis de licenciatura Facultad de Biología, U.M.S.N.H, Morelia Mich, México. 19pp.
- M. K. Dahri, M. R. R. Kooh, and L. B. L. Lim (2015). “Application of *Casuarina equisetifolia* needle for the removal of methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution,” *Alexandria Eng. J.*, vol. 54, no. 4, pp. 1253–1263.
- Ma, Z., Guan, Y. and Liu, H. (2006). Affinity adsorption of albumin on Cibacron Blue F3GA-coupled non-porous micrometer-sized magnetic polymer microspheres. *Reactive and Functional Polymers*, 66(6), pp.618-624.
- Machala, R., Zboril, R. and Gedanken, A. (2007) Amorphous iron(III) Oxide - A review. *Journal of Physical Chemistry B* 111(16), 4003-4018.
- Manahan, S.E. (1994). *Fundamentals of Environmental Chemistry*. 1 ed., Lewis publishers. USA.
- Manals-Cutiño, E., Penedo-Medina, M., & Giralt-Ortega, G. (2011). Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de diferentes biomásas vegetales. *RTQ* (3)
- Marín Rangel Vania Marylin (2011). Biosorción de arsénico (V) en biomasa de *Trichoderma atroviride* Cultivada sobre residuos de limón de criollo (*Citrus aurantifolia* var. Swingle). Tesis de Maestría Ciencias Biológicas. Facultad de Químico Farmacobiología. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia. Michoacán, México. 86 pp.
- Martin 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. 424p.
- 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.
- Marungrueng, J.; Pavasant, P. (2007). High performance biosorbent (*Caulerpa lentillifera*) for basic dye removal. *Bioresource Technology* 98 (2007) 1567–1572.
- Mehrabian, F., Kamai, H., Hossein Safari, G., Asgari, G. and Davoud Ashrafi, S. (2018). Direct Blue 71 removal from aqueous solution by laccase-mediated system; A dataset. *Data in Brief*, (19), pp.437-443.
- Mirzaei, N., Mahvi, A. and Hossini, H. (2017). Equilibrium and kinetics studies of Direct blue 71 adsorption from aqueous solutions using modified zeolite. *Adsorption Science & Technology*, 36(1-2), pp.80-94.



- Moreno Virgen Ma. Del Rosario, Tovar Gómez Rigoberto & *et al.* (2012). Applications of Activated Carbons Obtained from Lignocellulosic Materials for the Wastewater Treatment. Selected Works of Adriana Bonilla-Petriciolet (4): 57-75.
- Moreno-Tovar, R., Terrés, E. and Rangel-Mendez, J. (2014). Oxidation and EDX elemental mapping characterization of an ordered mesoporous carbon: Pb(II) and Cd(II) removal. Applied Surface Science, 303, pp.373-380.
- Muniz, G., Fierro, V., Celzard, A., Furdin, G., Gonzalez-Sanchez, G. and Ballinas, M.L. (2009) Synthesis, characterization and performance in arsenic removal of iron-doped activated carbons prepared by impregnation with Fe(III) and Fe(II). Journal of Hazardous Materials 165(1-3), 893-902.
- Naseeruteen, F., Abdul Hamid, N., Mohd Suah, F., Wan Ngah, W. and Shimal Mehamod, F. (2018). Adsorption of malachite green from aqueous solution by using novel chitosan ionic liquid beads. International Journal of Biological Macromolecules, (107), pp.1270-1277.
- Navarro A. E., K. P. Ramos, R. Agapito y N. A. Cuizano. (2006). Propiedades ácido-básicas de *Lentinusedodesy* cinética de biosorción de Cadmio (II). *Revista Latinoamericana de recursos naturales*, 2 (2): 47 – 54.
- Nuithitikul, K., Srikhun, S. and Hirunpraditkoon, S. (2010). Kinetics and equilibrium adsorption of Basic Green 4 dye on activated carbon derived from durian peel: Effects of pyrolysis and post-treatment conditions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 41(5), pp.591-598.
- Nuithitikul, K., Srikhun, S. and Hirunpraditkoon, S. (2010). Kinetics and equilibrium adsorption of Basic Green 4 dye on activated carbon derived from durian peel: Effects of pyrolysis and post-treatment conditions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 41(5), pp.591-598.
- Oberholser K. & J. McGarrity. (1992). Internation of metals and protons with algae. III: Marine algae, with emphasis on lead and aluminum. *Environmental Science and Technology*. 26(3): 496-502.
- Paz, D., Baiotto, A., Schwaab, M., Mazutti, M., Bassaco, M., Bertuol, D., Foletto, E. and Meili, L. (2013). Use of papaya seeds as a biosorbent of methylene blue from aqueous solution. *Water Science and Technology*, 68(2), pp.441-447.
- Peavy, H. S., Rowe, D. R. y Tchobanoglous, G. (1985). Environmental engineering. 1 ed., McGraw-Hill. EUA.
- Peng Wang, Qianyun Ma, Donying Hu, Lijuan Wang. (2015). Removal of Reactive Blue 21 onto magnetic chitosan microparticles funtionalized with polymidoamine dendrimers. *El sevier Reactive and Functional Polymers* 91-92 43-50.



- Pinzón- Bedolla M. L. y V. L. Vera. (2009). Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cascara de naranja. Universidad de Pamplona. p.106.
- Popa, N., Visa, M., (2017). The synthesis, activation and characterization of charcoal powder for the removal of methylene blue and cadmium from wastewater. *Advanced Powder Technology*, 28, 1866-1876.
- Rahman, I. A. B. Saad. (2003). Utilization of guava seeds as a source of activated carbon for removal of methylene blue from aqueous solution. *Malaysian J. Chem.*, 5: 8-14.
- Rai Manoj K., Pooja Asthana, V. S. Jaiswal, U. Jaiswal. (2009). Biotechnological advances in guava (*Psidium guajava L.*): recent developments and prospects for further research. *Trees: Structure and function*, 24: 1-12.
- Ramos Rincón, M. (2010). Estudio *del proceso de biosorción de colorantes sobre borra (cuncho) DE CAFÉ*. Maestría. Universidad Nacional de Colombia.
- Ramos S. (2014). Tesis para obtener el título de Químico Farmacobiólogo. Remoción simultánea de arsénicos y fluoruros de soluciones acuosas mediante semillas de guayaba modificadas. UMSNH. Morelia, México.
- Rangahashiyam S., Lata, S. and P. B. (2018). Biosorption characteristics of methylene blue and malachite green from simulated wastewater onto Carica papaya wood biosorbent. *Surfaces and Interfaces*, (10), pp.197-215.
- Roberts G. A. F, (1992). Chitin chemistry, Macmillan, London, Uk.
- Robinson, T.; Chandran, B.; Nigam, P. (2002). Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. *Bioresource Technology* 85 (2002) 119–124.
- Safarik, I., & Safarikova, M. (2014). One-Step magnetic modification of non-magnetic solid materials. *Journal of Materials Research*, 105(1), 104-107.
- Safarik, I., Horska, K. and Safarikova, M. (2011). Magnetically modified spent grain for dye removal. *Journal of Cereal Science*, (53), pp.78-80.
- Safarik, I., Horska, K., Svobodova, B. and Safarikova, M. (2012). Magnetically modified spent coffee grounds for dyes removal. *Eur Food Res Technology*, (234), pp.342-350.
- Safarik, I., Nymburská, K. and Safarikova, M. (1997). Adsorption of Water-Soluble Organic Dyes on Magnetic Charcoal. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, (69), pp.1-4.
- Safarik, I., Teixeira Rego, L., Borovska, M., Mosiniewicks-Szablewska, E., Weyda, F. and Safarikova, M. (2004). New magnetically responsive yeast-based biosorbent for the efficient removal of water-soluble dyes. *Department of Biomagnetic Techniques, Institute of Systems Biology and Ecology, Academy of Sciences*.



- Sánchez-Saánchez Hugo Alberto, Raúl Cortes Martinez, Ruth Alfaro Cuevas Villanueva. (2013). Fluoride Removal from Aqueous Solutions by Mechanically Modified Guava Seeds. *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR Volume 11. No 1. Pp 159-172.*
- Schiewer, S. y Volesky, B (1995). Modelling of the proton-metal ion exchange in biosorption. *Environmental Science y Technology*, 3049-3058.
- Siqueira G., Brass, J., Dufrense, A. (2010). Cellulosic bionanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 17(3), 459-494.
- Siró, I., & Plackett, D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 17(3), 459-494.
- Slokar, Y. M., Le Marecha, A. M. (1997). Methods of decoloration of tectile Wastewaters. *Dyes and Pigments*, Vol. 37, No. 4pp. 335-356.1998
- Slokar, Y. M.; Le Marechal, A. M. (1997). Methods of Decoloration of Textile Wastewaters. *Dyes and Pigments*, Vol. 37, No. 4, pp. 335-356, 1998.
- Spence, K., Habibi, Y., y Dufrense, A. (2011). Nanocellulose-Based composites. In *Cellulose fibers: bio-and nano-polymer composites* (pp. 179-213). Springer Berlin Heidelberg.
- Suzuki M. (1990). Adsorption Engineering. 1° ed. Editoriales Kodansha y Elseiver. Tokio.p.p. 121-127.
- Swarnakar V. (2011). Sorption of Cr (VI) & As (V) on HDTMA-Modified Zeolites, *International Journal of Scientific & Engineering Research Volume 2, Issue 5, May 2011 ISSN 2229-5518*
- Tandy Susan, Healey John R., Nason Mark A., y et al. (2010). FT-IR as an alternative method for measuring chemical properties during composting. *Bioresource Technology*, 101: 5431-5436.
- Tenorio R. G. (2006). Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna. Tesis de doctoral. Facultad de ciencias. Universidad de Granada
- Tenorio R. G. (2006). Caracterización de la bisorción de cromo con hueso de aceituna. Tesis de doctoral. Fac. de ciencias. Universidad de Granada.
- Trujillo-Reyes J, Sánchez-Mendieta V, Colín-Cruz A, Morales-Luckie R.A. (2010). Removal of Indigo Blue in Aqueous Solution Using Fe/Cu Nanoparticles and C/Fe–Cu Nanoalloy Composites. *Water Air Soil Pollut.* 207:307–317.
- Vieira R. y B. Volesky. (2000). *Biosorption: a solution to pollution. International Microbiology*, 3: 17-24.



- Wang, S.; Boyjoo, Y.; Choueib, A.; Zhu, Z.H.; (2005). Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. *Water Research* 39 (2005) 129–138.
- Wang, X., Lu, H., Zhu, L., Liu, F. and Ren, J. (2010). Adsorption of Lead(II) Ions onto Magnetite Nanoparticles. *Adsorption Science & Technology*, 28(5), pp.407-417.
- Wang, X., Lu, H., Zhu, L., Liu, F. and Ren, J. (2010). Adsorption of Lead(II) Ions onto Magnetite Nanoparticles. *Adsorption Science & Technology*, 28(5), pp.407-417
- Wang, X., Zhu, L. and Lu, H. (2011). Surface chemical properties and adsorption of Cu (II) on nanoscale magnetite in aqueous solutions. *Desalination*, 276(1-3), pp.154-160.
- Weber, W.J. Jr. Y E.H. Smith. (1987). Simulation and Design models for adsorption processes. *Environmental Science and Technology*, 21(11), 1040-1050.
- World Dye variety . (2012). Organic Dyes and Pigments - Fast & Dependable Service. 20 Julio 2018, de World dye variety Sitio web: <http://www.worlddyevariety.com/direct-dyes/direct-blue-71.html>
- Xioahong W., Jiang, C., Hou, B., Wang, Y., Hao, C. and Wu, J. (2018). Carbon composite lignin-based adsorbents for the adsorption of dyes. *Chemosphere*, (206), pp.587-596.
- Zapata, B., Balmaseda, J., Fregoso-Israel, E. and Torres-García, E. (2009). Thermo-kinetics study of orange peel in air. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 98(1), pp.309-315.
- Zhang, X., Lin, Q., Luo, S., Ruan, K. and Peng, K. (2018). Preparation of novel oxidized mesoporous carbon with excellent adsorption performance for removal of malachite green and lead ion. *Applied Surface Science*, (442), pp.322-331.

