



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE BIOLOGÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**Evaluación del proceso de coagulación-floculación de los
colorantes Azul Directo 71 y Verde Básico 4 utilizando un
coagulante de *Moringa oleifera* y nanofibras de celulosa**

TESIS

para obtener el grado de

MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

presenta la

Ing. Ambiental María Fe Altamirano Corona

Director de Tesis:

Doctor en Ingeniería Raúl Cortés Martínez

Co-Director de Tesis:

Doctora en Ingeniería Ruth Alfaro Cuevas-Villanueva

Morelia, Michoacán, septiembre de 2017

*“Debes amar la arcilla que va en tus manos;
debes amar su arena hasta la locura
y si no, no la emprendas que será en vano;
sólo el amor alumbra lo que perdura...
sólo el amor convierte en milagro el barro.
Debes amar el tiempo de los intentos;
debes amar la hora que nunca brilla;
y si no, no pretendas tocar lo cierto...
sólo el amor engendra la maravilla
sólo el amor consigue encender lo muerto...”*

José Martí

DEDICATORIA

***A las personas que más quiero
Mis padres, María Fe y José Luis
Mis hermanos, José Luis, Julio César y Antonio
Mi compañero de viaje, Uriel.***

*Por el apoyo y cariño incondicional que cada uno de ustedes, a su
manera y posibilidades me ha brindado.*

*Por ser un ejemplo para mí y demostrarme que los sueños y metas son
posibles con dedicación y perseverancia.*

*Porque en mis momentos de debilidad siempre fueron mi mayor
fortaleza y motivación para no rendirme.*

¡Gracias por todo!

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por brindarme los recursos materiales, tecnológicos e intelectuales para adquirir nuevos conocimientos, llevar a cabo mi investigación y crecer profesionalmente.

A mis asesores, el Dr. Raúl Cortés Martínez y la Dra. Ruth Alfaro Cuevas Villanueva por el apoyo, la paciencia y la confianza que depositaron en mi para la realización de esta investigación.

A mis sinodales, el Dr. Guillermo Andrade Espinosa, el Dr. Rafael Huirache Acuña y el Dr. Marco Antonio Martínez Cinco, por su tiempo y dedicación para enriquecer mi tema de tesis con su experiencia y sus valiosas observaciones durante los exámenes tutorales.

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

A mis amigos de toda la vida, Fer, Ruth, Raúl, Judith, Mayra, Monse, Fredy, y Mine, por su amistad incondicional y sincera, por alentarme a ser mejor cada día.

A Agustín, el mejor amigo que pude hacer durante estos años de Maestría, por siempre estar ahí para escuchar mis fracasos, intentos fallidos y frustraciones. Por hacer más bonitos los días grises.

A mis compañeros del posgrado, Jonathan, Iris, Juan Carlos y Lenin, por el gusto de haberlos conocido y disfrutar, aunque en escasos momentos, su grata compañía.

A Doña Lety y Don Narciso, por su cariño genuino y los innumerables consejos para la vida que siempre me regalaron.

RESUMEN

Las aguas residuales que contienen colorantes, especialmente las provenientes de la industria textil generan importantes impactos ambientales entre los que se destacan la bioacumulación de contaminantes tóxicos (algunos de ellos carcinógenos y mutágenos) en las redes tróficas de los ecosistemas acuáticos, inhibición de la actividad fotosintética y déficit en el intercambio de oxígeno. En la actualidad, existen una gran cantidad de tecnologías de tratamiento para efluentes que contienen colorantes, sin embargo, no se ha logrado implementar un proceso que sea completamente sostenible desde el punto de vista económico, ambiental y operacional.

La presente investigación consistió en evaluar la remoción de dos colorantes textiles, Azul Directo 71 (aniónico) y Verde Básico 4 (catiónico), mediante el proceso fisicoquímico de coagulación-floculación utilizando tres coagulantes extraídos de la semilla de *Moringa oleifera*: coagulante de *Moringa* simple, *Moringa* deslipidizado y *Moringa-Fe₂(SO₄)₃*. Dichos coagulantes fueron analizados bajo la influencia de: dosis de coagulante, concentración inicial de colorante y pH para determinar las condiciones óptimas de operación a través de un diseño de experimentos factorial 3³. Asimismo, se analizó la eficiencia de nanofibras de celulosa (NFC), sintetizadas bajo la técnica de cryo-crushing, como coadyuvante en el proceso de floculación.

Se obtuvieron porcentajes de remoción del colorante AD71 superiores al 97% luego de 60 min de tratamiento con dosis que oscilaron entre 10 y 50 mg/L, concentración inicial de colorante de 100 a 200 mg/L y pH de 3 a 7. Se encontró un mejor desempeño del coagulante *Moringa-Fe₂(SO₄)₃* y un proceso de coagulación-floculación mejorado cuando se utilizan NFC como floculante, ya que éste material propicia la formación de flóculos con mejores características de sedimentabilidad.

Palabras clave: *Moringa oleifera*, colorantes, coagulación-floculación, nanofibras de celulosa.

ABSTRACT

The wastewater containing dyes, especially those from the textile industry generate significant environmental impacts among them are the bioaccumulation of toxic pollutants (some of them carcinogens and mutagens) in food webs of aquatic ecosystems, inhibition of photosynthetic activity and a deficit in the exchange of oxygen. Nowadays, there are a lot of treatment technologies for effluents containing dyes, however, it has not been able to implement a process that is completely sustainable from an economic, environmental and operational perspective.

This research consisted in evaluating the removal of two textile dyes, Direct Blue 71 (anionic) and Basic Green 4 (cationic), by physico-chemical process of coagulation-flocculation using three coagulant extracted from the seeds of *Moringa oleifera*: simple *Moringa*, deslipidized *Moringa* and *Moringa-Fe₂(SO₄)₃*. This coagulant were analyzed under the influence of: coagulant dosage, initial dye concentration and pH to determine optimal operating conditions through a factorial experiment design 3³. Also, the efficiency of cellulose nanofibers, synthesized under the cryo-crushing technique, is evaluated as an adjuvant in the flocculation process.

AD71 dye removal percentages higher than 97% were obtained after 60 min of treatment with doses ranging from 10 to 50 mg/L, initial dye concentration of 100 to 200 mg/L and pH of 3 to 7. It was found a better performance of the *Moringa-Fe₂(SO₄)₃* coagulant and an improved coagulation-flocculation process when NFC is used as a flocculant, since this material favors the formation of flocs with better sedimentability characteristics.

Keywords: *Moringa oleifera*, dyes, coagulation-flocculation, cellulose nanofibers.

ÍNDICE GENERAL

	Página
DEDICATORIA.....	iii
AGRADECIMIENTOS.....	iv
RESUMEN.....	v
ABSTRACT.....	vi
ÍNDICE GENERAL.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE TABLAS.....	xiii
ABREVIATURAS.....	xiv
1. INTRODUCCIÓN.....	16
2. MARCO TEÓRICO.....	18
2.1 Descripción general del proceso productivo en la industria textil...	18
2.2 Caracterización de las aguas residuales textiles.....	19
2.3 Clasificación y química de los colorantes textiles.....	20
2.4 Colorante Azul Directo 71.....	21
2.5 Colorante Verde Básico 4.....	22
2.6 Impacto ambiental de los colorantes.....	22
2.7 Normatividad.....	24
2.8 Métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales con colorantes.....	24
2.9 Método de coagulación-floculación.....	27
2.9.1 Factores que influyen en la coagulación-floculación.....	27
2.10 Coagulantes químicos.....	28
2.11 Coagulantes naturales.....	29
2.12 <i>Moringa oleifera</i>	30
2.12.1 Descripción botánica y aspectos agronómicos.....	30
2.12.2 Mecanismos de coagulación de <i>Moringa oleifera</i>	31
2.13 Coadyuvantes de floculación.....	32
2.14 Nanofibras de celulosa como floculante.....	33

3. ANTECEDENTES.....	36
4. JUSTIFICACIÓN.....	39
5. HIPÓTESIS.....	40
6. OBJETIVO.....	41
6.1 Objetivo general.....	41
6.2 Objetivos particulares.....	41
7. METODOLOGÍA.....	42
7.1 Plan experimental.....	42
7.2 Proceso de obtención de extractos coagulantes.....	42
7.2.1 Obtención y pretratamiento de la materia prima.....	43
7.2.2 Extracción y modificación del coagulante.....	43
7.3 Proceso de obtención de nanofibras de celulosa.....	45
7.3.1 Tratamiento mecánico de la celulosa.....	45
7.4 Caracterización fisicoquímica y morfológica de los materiales.....	45
7.4.1 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	45
7.4.2 Potencial zeta y punto isoeléctrico (pH _{pzc}).....	46
7.4.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	47
7.5 Ensayos de coagulación-floculación.....	48
7.5.1 Prueba de Jarras.....	48
7.5.2 Pruebas de sedimentación.....	49
7.5.2.1 Tipo de sedimentación.....	49
7.5.2.2 Índice Volumétrico de Lodos (IVL).....	50
7.5.2.3 Velocidad experimental de sedimentación (v _{sed}).....	51
7.5.3 Evaluación de flóculos.....	52
7.5.3.1 Índice de Willcomb.....	52
7.5.3.2 Densidad de la suspensión floculada.....	52
7.5.4 Diseño experimental factorial 3 ³	53
8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	56

8.1 Coagulantes y floculante obtenidos.....	56
8.2 Análisis de la concentración de los colorantes en estudio.....	56
8.3 Ensayos de coagulación-floculación.....	58
8.4 Pruebas de sedimentación.....	65
8.4.1 Tipo de sedimentación.....	65
8.4.2 Índice Volumétrico de Lodos (IVL).....	66
8.4.3 Velocidad experimental de sedimentación (v_{sed}).....	67
8.5 Evaluación de flóculos.....	68
8.5.1 Índice de Willcomb.....	68
8.5.2 Densidad de la suspensión.....	69
8.6 Diseño experimental factorial completo 3^3	70
8.6.1 Diseño experimental para AD71.....	71
8.6.2 Diseño experimental para VB4.....	75
8.7 Espectroscopia infrarroja: Semilla <i>Moringa</i> , NFC y sedimento.....	80
8.8 Potencial zeta y punto isoeléctrico (pH_{pzc}): <i>Moringa</i> - $Fe_2(SO_4)_3$ y NFC.....	83
8.9 Microscopía Electrónica de Barrido: Semilla <i>Moringa</i> , NFC y sedimento.....	85
9. CONCLUSIONES.....	91
10. RECOMENDACIONES.....	92
11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Proceso productivo de la industria textil: Insumos y efluentes resultantes.	19
Figura 2. Estructura química del colorante Azul Directo 71.	21
Figura 3. Estructura química del colorante Verde Básico 4.	22
Figura 4. Impacto ambiental de las descargas de aguas residuales textiles.	23
Figura 5. Desestabilización de las partículas coloidales.	27
Figura 6. Aspecto general de un árbol de <i>Moringa oleifera</i>	30
Figura 7. Frutos (vainas) del árbol de <i>Moringa oleifera</i> .	31
Figura 8. Semillas con y sin testa del árbol de <i>Moringa oleifera</i> .	31
Figura 9. Estructura química de una molécula de celulosa.	34
Figura 10. Macro y microconstitución de la nanocelulosa proveniente de la madera.	34
Figura 11. Polímeros constituyentes de un microfibril.	35
Figura 12. Regiones amorfas y cristalinas de la nanocelulosa.	35
Figura 13. Diagrama de bloques del desarrollo experimental.	42
Figura 14. Proceso de deslipidación de la semilla de <i>Moringa</i> .	44
Figura 15. a) Espectroscopio de infrarrojo y b) prensa hidráulica.	46
Figura 16. Zetámetro para medición de PZ y pH_{pzc} .	47
Figura 17. Microscopio electrónico de barrido.	47
Figura 18. Preparación de muestras para MEB.	48
Figura 19. Evaporador para recubrimiento de muestras.	48
Figura 20. Tipos de sedimentación.	50
Figura 21. Medición experimental de la velocidad de sedimentación.	51
Figura 22. Picnómetro para determinación de la densidad.	53
Figura 23. a) Coagulante de <i>Moringa</i> simple, b) coagulante de <i>Moringa</i> deslipidizado, c) coagulante de <i>Moringa</i> - $Fe_2(SO_4)_3$ y d) nanofibras de celulosa.	56

Figura 24	Curva de calibración del colorante AD71.	57
Figura 25.	Curva de calibración del colorante VB4.	57
Figura 26.	Cinética de remoción de AD71 a dosis variables de coagulante <i>Moringa</i> -Fe ₂ (SO ₄) ₃ .	58
Figura 27.	Cinética de remoción de AD71 con 4 tipos de coagulantes.	59
Figura 28.	Aspecto de agua tratada con a) <i>Moringa</i> -Fe ₂ (SO ₄) ₃ , b) <i>Moringa</i> simple y c) Fe ₂ (SO ₄) ₃ a 50 mg/L.	60
Figura 29.	Apariencia de los flóculos y sedimentos con <i>Moringa</i> -Fe ₂ (SO ₄) ₃ a 50 mg/L.	60
Figura 30.	Remoción del colorante AD71 después del proceso de coagulación-floculación-sedimentación a diferentes dosis y tipos de coagulantes.	61
Figura 31.	Cinética de remoción de AD71 a concentraciones de colorante variable.	61
Figura 32.	Cinética de remoción de VB4 a dosis de coagulante <i>Moringa</i> -Fe ₂ (SO ₄) ₃ variable.	62
Figura 33.	Cinética de remoción de AD71 a pH variable.	63
Figura 34.	Cinética de remoción de VB4 a pH variable.	63
Figura 35.	Prueba para determinación de tipo de sedimentación.	65
Figura 36.	Prueba para determinación de Índice Volumétrico de Lodos.	66
Figura 37.	Velocidad experimental de sedimentación con y sin NFC.	67
Figura 38.	Prueba para determinación de Índice de Willcomb.	68
Figura 39.	Sedimentos del proceso de coagulación-floculación a) sin NFC y b) con NFC.	70
Figura 40.	Gráfica de efectos principales para % remoción de AD71.	73
Figura 41.	Gráfica de interacción para % remoción de AD71.	75
Figura 42.	Gráfica de efectos principales para % remoción de VB4.	77
Figura 43.	Gráfica de interacción para % remoción de VB4.	78

Figura 44.	Espectros de infrarrojo para semilla de <i>Moringa</i> , NFC y sedimento.	80
Figura 45.	Espectro de infrarrojo para semilla de <i>Moringa</i> .	81
Figura 46.	Espectro de infrarrojo para NFC.	82
Figura 47.	Espectro de infrarrojo para sedimento.	83
Figura 48.	Potencial zeta para <i>Moringa</i> - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y NFC.	84
Figura 49.	Micrografías a) semilla de <i>Moringa</i> , b) NFC y c) sedimento.	86
Figura 50.	Microanálisis elemental del sedimento (zona 1).	87
Figura 51.	Distribución de los elementos en el análisis EDS del sedimento (zona 1).	88
Figura 52.	Gráfica de la composición porcentual del mapeo elemental del sedimento (zona 1).	88
Figura 53.	Microanálisis elemental del sedimento (zona 2).	89
Figura 54.	Distribución de los elementos en el análisis EDS del sedimento (zona 2).	89
Figura 55.	Gráfica de la composición porcentual del mapeo elemental del sedimento (zona 2).	90

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Caracterización de las aguas residuales textiles.	20
Tabla 2. Clasificación de los colorantes textiles.	21
Tabla 3. Concentraciones de color y cantidad de aguas residuales generadas por algunas industrias.	23
Tabla 4. Métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales textiles.	25
Tabla 5. Índice de floculación de Willcomb.	52
Tabla 6. Matriz experimental del diseño factorial 3 ³ para el porcentaje de remoción de AD71 y VB4.	54
Tabla 7. Resultados de la prueba para determinación de Índice Volumétrico de lodos.	66
Tabla 8. Resultados de la prueba para determinación del Índice de Willcomb.	68
Tabla 9. Resultados de la prueba del picnómetro para densidad.	69
Tabla 10. Diseño experimental base.	70
Tabla 11. Matriz de diseño resuelta para % remoción de AD71.	71
Tabla 12. Análisis de varianza para % remoción de AD71. Suma de cuadrados Tipo III.	72
Tabla 13. Matriz de diseño resuelta para % remoción de VB4.	75
Tabla 14. Análisis de varianza para % remoción de AD71. Suma de cuadrados Tipo III.	77

ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
°C	Grados Celsius
µm	Micrómetro ($1 \times 10^{-6} \text{m}$)
µS	Micro Siemens
AD71	Azul Directo 71
ANOVA	Análisis de varianza
AOX	Adsorbable Organic Halogens (Halógenos Orgánicos Adsorbibles)
As	Área Superficial Específica
ATR	Attenuated Total Reflectance (Reflectancia Total Atenuada)
B	Ordenada al origen
C	Conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
C=O	Grupo carbonilo
C ₆ H ₁₀ O ₅	Celulosa
CCE	Comisión de Comunidades Europeas
CH ₃	Grupo metilo
Cm	Centímetro
cm ²	Centímetro cuadrado
cm ³	Centímetro cúbico
CO-NH	Grupo amida
COOH	Grupo carboxilo
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X)
EPA	Environmental Protection Agency
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
Fe ₂ (SO ₄) ₃	Sulfato férrico
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
G	Gramo
GL	Grados de libertad
H	Hora
HCl	Ácido Clorhídrico
IVL	Índice Volumétrico de Lodos
KBr	Bromuro de Potasio
L	Litro
LGEEPA	Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente
M	Molar

M	Pendiente de la recta
m ³	Metro cúbico
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
Mg	Miligramo
Min	Minutos
Mm	Milímetro
N=N	Enlace azo
NaOH	Hidróxido de Sodio
NFC	Nanofibras de celulosa
NH ₂	Amina primaria
Nm	Nanómetros (1x10 ⁻⁹ m)
OH ⁻	Grupo hidroxilo
pH	Potencial de Hidrógeno
pH _{pzc}	pH al Punto Cero de Carga
Picn	Picnómetro
PTAR	Planta de Tratamiento de Aguas Residuales
Pt-Co	Platino-Cobalto
PZ	Potencial zeta
R ²	Coefficiente de correlación
Rpm	Revoluciones por minuto
S	Desviación estándar
SAGARPA	Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación
SDT	Sólidos Disueltos Totales
SO ₃	Grupo sulfonato
SST	Sólidos Suspendidos Totales
ST	Sólidos Totales
T	Tiempo
Ton	Tonelada
UNT	Unidades Nefelométricas de Turbidez
UV/Vis	Ultravioleta/Visible
V	Volumen (m ³)
VB4	Verde Básico 4
V _{sed}	Velocidad de sedimentación
W	Masa (g)
Y	Absorbancia
P	Densidad

1. INTRODUCCIÓN

La industria textil es considerada una de las industrias más contaminantes debido a los grandes volúmenes de agua potable que consume y a la compleja composición de sus aguas residuales, las cuales se caracterizan por poseer baja biodegradabilidad y fluctuaciones extremas en parámetros, tales como DQO, DBO, pH, color y salinidad (Blanco, 2009). Entre los principales impactos ambientales se encuentran la bioacumulación de compuestos tóxicos, algunos de ellos de carácter carcinógeno y mutágeno, inhibición fotosintética y déficit del intercambio de oxígeno (Solís *et al.*, 2013).

Durante los últimos años, importantes investigaciones se han centrado en el objetivo de remover y/o degradar los colorantes empleados por la industria textil, alimenticia, farmacéutica, cosmética, entre otras. Existe un gran número de métodos convencionales que involucran la decoloración, por ejemplo, fotocátalisis, oxidación química, electrocoagulación, tecnologías de membrana, adsorción e intercambio iónico y más recientemente los métodos enzimáticos (Cortázar *et al.*, 2012). Sin embargo, no existe un proceso único que sea completamente viable desde el punto de vista económico, técnico y ambiental. En general dos o tres métodos tienen que combinarse con el fin de lograr el nivel adecuado de eliminación de color (Robinson *et al.*, 2001).

El proceso fisicoquímico de coagulación-floculación es ampliamente usado en la decoloración de efluentes debido a su fácil operación y bajo costo. Sin embargo, al aplicarlo en las aguas residuales textiles propicia la generación de grandes volúmenes de lodos y la decoloración ineficaz de algunos colorantes solubles (Anjaneyulu *et al.*, 2005). En los últimos años, se han sustituido los coagulantes químicos convencionales por coagulantes de origen orgánico, los cuales poseen una gran capacidad de producir flóculos grandes, densos y más fuertes, lo que les brinda excelentes características de sedimentación. Tienen buena eficiencia a bajas temperaturas, no producen excesivas cantidades de lodos,

son de fácil biodegradabilidad, bajo costo y se destaca su baja toxicidad para el medio ambiente (Renault *et al.*, 2009; Rajendran *et al.*, 2013).

Uno de los coagulantes naturales más destacados son las semillas del árbol de *Moringa oleifera*, las cuales se han empleado principalmente en procesos de tratamiento de aguas superficiales y residuales municipales con eficiencias comparables con el sulfato de aluminio (alumbre) (Feria *et al.*, 2014). Existen pocos estudios enfocados en la remoción de colorantes mediante el uso de *Moringa*. Debido a lo anterior el presente trabajo de investigación evaluó su eficiencia en la remoción de un colorante aniónico y un catiónico modificando tres de los factores que tienen mayor influencia en el proceso; dosis de coagulante, concentración del contaminante y pH. Finalmente, se analizó la optimización del proceso con nanofibras de celulosa como un floculante que permitiera producir flóculos con mejores características.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Descripción general del proceso productivo en la industria textil

De manera general el proceso textil comprende tres fases: a) Hiladura, b) tejeduría y c) acabados. Las transformaciones de fibra en hilo y de hilo en tejido son esencialmente operaciones en seco. Los efluentes industriales se generan principalmente en el proceso de acabado (Buthelezi *et al.*, 2012), el cual consiste en cambiar la apariencia, tacto y comportamiento del hilo o tejido. Este proceso se constituye a su vez por las siguientes etapas:

- a) *Descrude*: dentro de la máquina, la tela es bañada con agua a altas temperaturas y mezclada con sosa cáustica. La finalidad de este proceso es eliminar las grasas, aceites, pigmentos naturales, suciedad que pueda contener la tela y la parafina del engomado de las tejedoras.
- b) *Blanqueo*: se realiza cuando se requiere alto grado de blanco, ya sea para posterior teñido con colores claros o para blanqueo óptico. Dependiendo del grado de blanco que se requiera, el blanqueo puede hacerse con cloro o bien, con peróxido de hidrógeno.
- c) *Teñido*: esta operación se lleva a cabo en medio acuoso. Los dos tipos de teñido más utilizados son el teñido con colorantes directos con fijador y con colorantes reactivos, que son colorantes que reaccionan con la tela formando un enlace químico en condiciones especiales de pH, para el caso del algodón, por ejemplo, es preciso teñir a un pH de entre 9.5 y 11 (Blackburn, 2003).
- d) *Lavado*: luego de ser teñidos, los rollos de tela se descargan en coches de acero y se llevan a una máquina hidroextractora para retirar la humedad.

Durante el proceso de acabado, se vierten en las aguas residuales, más del 30% de los insumos químicos empleados, tales como sales, colorantes, detergentes, agentes estabilizantes, agentes humectantes, dispersantes y penetrantes. Dentro de estos insumos, los colorantes son una fuente importante de contaminación presente en las aguas de descarga.

2.2 Caracterización de las aguas residuales textiles

De acuerdo con Verma y colaboradores (2012), cada etapa del proceso de producción en la industria textil emplea distintos insumos y sus efluentes resultan de muy variadas características, las cuales se muestran en la Figura 1. Además, los efluentes de la industria textil se caracterizan por fluctuaciones extremas en parámetros, tales como: la demanda química de oxígeno (DQO), la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), pH, color y salinidad. Algunos de los parámetros característicos de estos efluentes de acuerdo con Quintero y Cardona (2010) y Dos Santos y colaboradores (2007) se muestran en la Tabla 1.

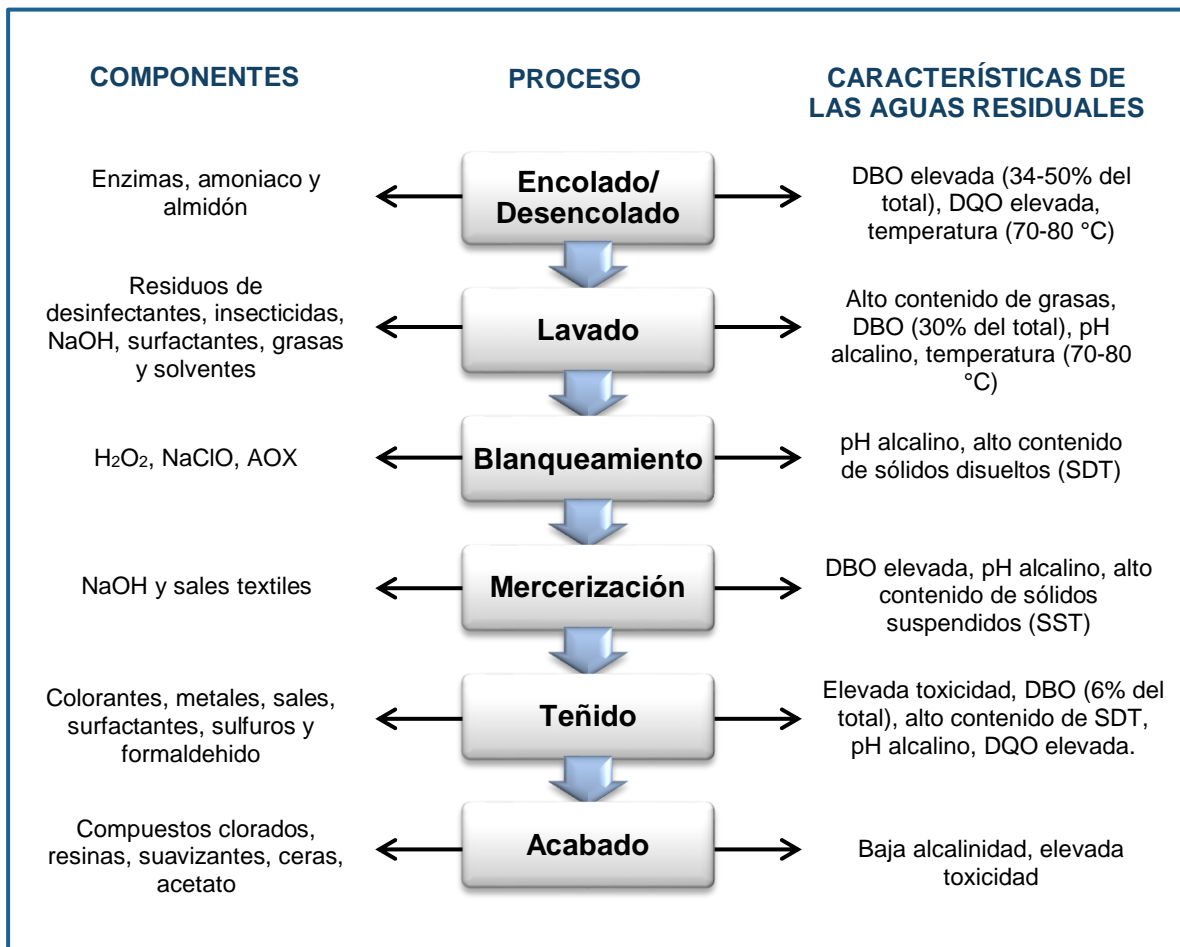


Figura 1. Proceso productivo de la industria textil: Insumos y efluentes resultantes.

TABLA 1. CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES TEXTILES		
Parámetro	Valores (Máximo y mínimo)	Valor promedio
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	800-2500 (mg/L)	1500 (mg/L)
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅)	750-950 (mg/L)	800 (mg/L)
pH	8-12	10.5
Conductividad (C)	3500-5500 (μS/cm)	4500 (μS/cm)
Color (Pt-Co)	1500-4500 unidades	3500 unidades
Sólidos Totales (ST)	6000-7000 (mg/L)	6500 (mg/L)
Sólidos Suspendidos (SS)	35-90 (mg/L)	75 (mg/L)
Turbidez	55-85 (UNT)	60 UNT

2.3 Clasificación y química de los colorantes textiles

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

Los colorantes pueden clasificarse de acuerdo con su estructura química o según su uso o método de aplicación. La Tabla 2 resume la clasificación química y la clasificación de uso, basada en las categorías del Colour Index, asimismo, se describen algunas propiedades químicas como su carga neta en medio acuoso, su solubilidad y sus aplicaciones más comunes.

TABLA 2. CLASIFICACIÓN DE LOS COLORANTES TEXTILES				
CLASIFICACIÓN QUÍMICA	CLASIFICACIÓN DE USO			
		Carga	Solubilidad	Aplicación
Azoicos	Directos	Aniónicos	Solubles	Fibras de celulosa
Antraquinónicos	Reactivos	Aniónicos	Solubles	Algodón, nylon, lana
Indigoïdes	Dispersos	No iónicos	Insolubles	Poliéster, nylon, acetato y fibras acrílicas
Heterocíclicos	Ácidos	Aniónicos	Solubles	Nylon, lana, seda y fibras acrílicas, papel, piel y alimentos
Trifenilmetanos	Básicos	Catiónicos	Solubles	Papel, piel, poliéster,
Sulfurosos	A la cuba	No iónico	Insolubles	Algodón, lana, poliamida

2.4 Colorante Azul Directo 71

El colorante Azul Directo 71 (AD71) es un colorante triazoico, aniónico, soluble en agua, ligeramente soluble en etanol e insoluble en otros solventes orgánicos. Su fórmula química es $C_{40}H_{28}N_6Na_4O_{13}S_4$ y en su estructura presenta cuatro grupos sulfonatos (SO_3), tres enlaces azo ($N=N$), un grupo hidroxilo (OH) y una amina primaria (NH_2) (Figura 2). El colorante AD71 se emplea en la industria textil para teñir productos de gran volumen de ventas como son los jeans (Reyes, 2013) y su degradación parcial produce aminas aromáticas las cuales, de acuerdo con Yonni y colaboradores (2008) han demostrado tener un carácter carcinógeno.

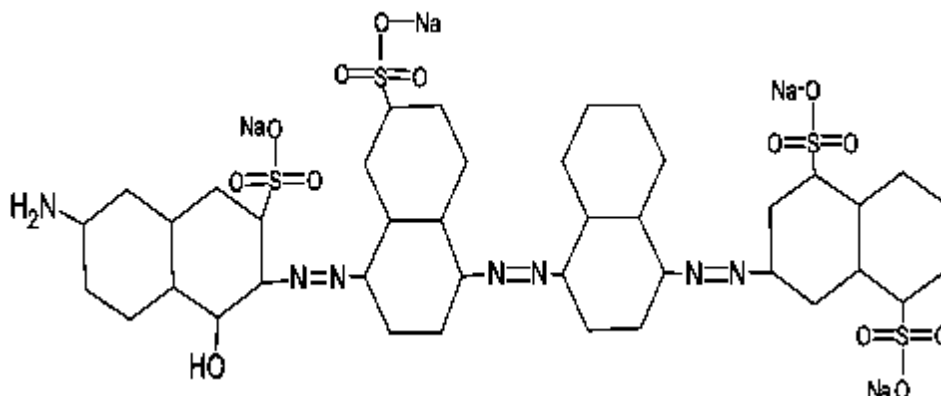


Figura 2. Estructura química del colorante Azul Directo 71

2.5 Colorante Verde Básico 4

El colorante Verde Básico 4 (VB4), comúnmente conocido como verde malaquita o verde de anilina es un colorante que se disuelve en medio acuoso con carga positiva, es decir, es un colorante catiónico, con fórmula química $C_{23}H_{25}N_2Cl$ (Castillo, 2010). Pertenece al grupo de colorantes trifenilmetánicos, los cuales son ampliamente utilizados en la industria textil para el teñido de seda, nylon y fibras acrílicas, además se usan en la industria del papel, cuero, industria farmacéutica y acuicultura.

El uso de este colorante es en la actualidad muy controversial y ha sido prohibido en varios países por sus efectos tóxicos. El colorante VB4 posee una alta liposolubilidad, por lo cual tiende a bioacumularse en los tejidos de animales (Pointing y Vrijmoed, 2000), además, de acuerdo con estudios realizados por Srivastava y colaboradores (2004), se han reportado efectos carcinógenos, mutagénicos, fracturas cromosómicas, teratogenicidad y fertilidad reducida en diversas especies de peces después de su exposición al verde malaquita.

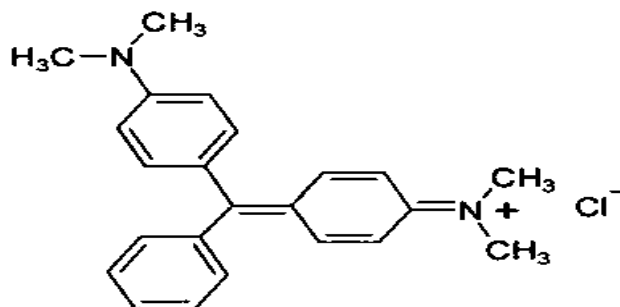


Figura 3. Estructura química del colorante Verde Básico 4 o Verde Malaquita

2.6 Impacto ambiental de los colorantes

Muchas actividades industriales son caracterizadas por tasas de consumo de agua intensivas, además, liberan grandes cantidades de efluentes contaminados con colorantes al ambiente (Tabla 3). La mayor parte de los colorantes empleados actualmente son sintéticos y su producción mundial supera el millón de toneladas por año, de los cuales 50% son colorantes textiles, y de éstos, el 75% corresponde a colorantes tipo azoicos (Anjaneyulu *et al.*, 2005; Días, *et al.*, 2007).

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

Se estima que mundialmente se descargan 280,000 toneladas de colorantes en los efluentes textiles al año, ya que aproximadamente un 30% de los insumos empleados en el proceso textil no permanece en el producto, sino que sale en el efluente proveniente del lavado (Solís *et al.*, 2013). Lo anterior provoca un grave impacto ambiental a los ecosistemas acuáticos como se muestra en la Figura 4.



Figura 4. Impacto ambiental de las descargas de aguas residuales textiles.

Se ha reportado que un colorante puede tardar en sedimentar por sí solo hasta 200 años a condiciones normales de temperatura (25°C) y pH (7.0) (Hao *et al.*, 2000). Adicionalmente, algunos colorantes tienen una pobre fijación sobre las telas y en el líquido que se descargan se pueden encontrar concentraciones de colorante por encima de 1,500 mg/L. Además, cabe mencionar que más del 90% de los colorantes persisten después de los tratamientos biológicos son compuestos recalcitrantes (Flores, 2004; Días *et al.*, 2007).

2.7 Normatividad relativa

En México, las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de las industrias de colorantes y pigmentos, tanto de la fabricación como de la utilización no están reguladas y sólo se indica que se establecerán condiciones particulares a la industria cuando se considere necesario. La NOM-001-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales no incluye un límite para el color ni la turbidez.

Comparando con las normativas de otros países, la Comisión de la Unión Europea emitió en el año 2002 una directiva que prohíbe a partir de junio de 2004 la distribución y empleo de los colorantes textiles azoicos, pues en el año 2002 se demostró su carácter cancerígeno, evidenciando también que estas sustancias tienden a bioacumularse en la red trófica de los ecosistemas acuáticos (Boletín UE 12-1999, CCE). En Estados Unidos, algunos colorantes están clasificados como sustancias peligrosas por la Environmental Protection Agency (EPA) y los colorantes azoicos se encuentran como los más peligrosos (EPA, 2003).

2.8 Métodos convencionales para el tratamiento de aguas con colorantes

La respuesta de las diferentes clases de colorantes a los tratamientos de depuración no es uniforme. Los colorantes insolubles en agua (dispersos, tina, sulfurosos, etc.) se eliminan en una etapa primaria de coagulación-sedimentación, mientras que los más solubles persisten después de un tratamiento secundario. A pesar de no ser biodegradables, cuando se usa un proceso biológico como el de lodos activados, una parte de estos colorantes quedan retenidos por un mecanismo de "bioeliminación", que consiste en la adsorción del colorante a la biomasa y su posterior eliminación en la disposición de los lodos residuales (Vilaseca *et al.*, 2015).

Algunos tipos de colorantes son muy poco adsorbidos por la biomasa. Así, los colorantes reactivos sólo son retenidos en un 10% (llegando a máximos del 30%). Una reducción importante del color después de un proceso biológico únicamente es posible si se aplican tratamientos terciarios bastante costosos.

Existe un número importante de técnicas específicas destinadas a la eliminación del color de las aguas residuales. De todas ellas, las que se han utilizado más ampliamente en la industria textil hasta el momento son las que se muestran en la Tabla 4.

TABLA 4. MÉTODOS CONVENCIONALES PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES TEXTILES (Vilaseca <i>et al.</i> , 2015; Verma <i>et al.</i> , 2012; Quintero y Cardona, 2009)		
MÉTODOS FÍSICOS		
Método	Ventajas	Desventajas
Adsorción	Remueve eficientemente varios colorantes. Como adsorbentes se han usado carbón activado, sílice, arcillas y, recientemente, materiales celulósicos obtenidos de residuos agroindustriales. Además de su eficiencia, es una tecnología económicamente atractiva.	Algunos de los materiales utilizados, como el carbón activado, tienen costos elevados y pérdidas en la regeneración. Por otro lado, los materiales menos costosos como las virutas de madera requieren más tiempo de contacto.
Filtración por membrana	Se utiliza para remover colorantes a bajas concentraciones. Es un sistema resistente a temperatura y ataques microbianos.	Tiene altos costos y es ineficiente para la remoción de sólidos disueltos, por lo que se requieren tratamientos adicionales.
MÉTODOS QUÍMICOS		
Método	Ventajas	Desventajas
Fotoquímico	Se puede utilizar para degradar moléculas orgánicas en CO ₂ y agua, ya sea en lote o en un sistema continuo con cortos tiempos de exposición. No se generan lodos.	Se pueden generar subproductos como halogenuros, metales, ácidos y aldehídos. Sólo es efectivo si las concentraciones de colorantes son bajas. Presenta altos costos.
Electroquímico	Es un proceso relativamente nuevo con gran potencial debido a que presenta una alta tasa de remoción. La mayoría de los subproductos que se presentan no son tóxicos.	Los costos de electricidad son altos.

Oxidación	Involucra el rompimiento de los anillos aromáticos. La oxidación con el reactivo de Fenton es un método adecuado para el tratamiento de aguas resistentes a un tratamiento biológico. El NaClO al igual que el O ₃ , son efectivos en el rompimiento de enlaces azo.	El reactivo Fenton tiene como desventaja la formación de lodos. El uso de NaClO genera subproductos tóxicos y carcinógenos. El O ₃ no resulta tan eficiente en la oxidación de colorantes dispersos.
Intercambio iónico	Es un método muy efectivo para remover colorantes catiónicos y aniónicos. No hay mucha pérdida del adsorbente en la regeneración.	Altos costos de operación. Sólo tiene aplicaciones específicas. Este método no es eficiente para colorantes de tipo disperso.
MÉTODOS BIOLÓGICOS		
Método	Ventajas	Desventajas
Bioadsorción	La biomasa microbiana puede usarse para adsorber y remover colorantes de las aguas residuales. El proceso de adsorción puede ir acompañado de una biodegradación.	Este método aún está en etapa de investigación, por lo que no se ha utilizado para tratar grandes volúmenes de agua. Complicada disposición de la biomasa con colorantes adsorbidos.
Biodegradación	Se han aislado microorganismos con la capacidad de degradar diversos colorantes. Se han utilizado consorcios mixtos en sistemas combinados aerobios-anaerobios, así como sistemas con células inmovilizadas.	Es necesaria más información fisiológica y genética. Se requiere una larga fase de aclimatación y se presenta resistencia a compuestos recalcitrantes.
Enzimático	Las preparaciones de lacasas y peroxidasas ofrecen un método para la decoloración de aguas residuales. Requiere tiempos cortos de contacto. Es muy eficiente para ciertos compuestos.	Es necesario un mayor análisis sobre los subproductos que se generan, estudios de escalamiento y una evaluación económica. El aislamiento y purificación de las enzimas es difícil. Las enzimas se ven afectadas por variables como pH, temperatura, sales, metales, entre otros factores.

Aunque hoy en día existen un gran número de procesos de tratamiento, EL método fisicoquímico de coagulación-floculación es uno de los más utilizados para la remoción de colorantes en los efluentes debido a su eficiencia, bajo costo y fácil operación.

2.9 Método de coagulación-floculación

Entre los métodos fisicoquímicos se encuentra el proceso de coagulación-floculación, el cual es un proceso de desestabilización química de las partículas coloidales que se produce al neutralizar las fuerzas electrostáticas que los mantienen separados, por medio de la adición de los coagulantes químicos y la aplicación de la energía de mezclado (Theri *et al.*, 2013). En la Figura 5 se muestra cómo las sustancias químicas anulan las cargas eléctricas de la superficie del coloide permitiendo que las partículas coloidales se aglomeren formando flóculos.

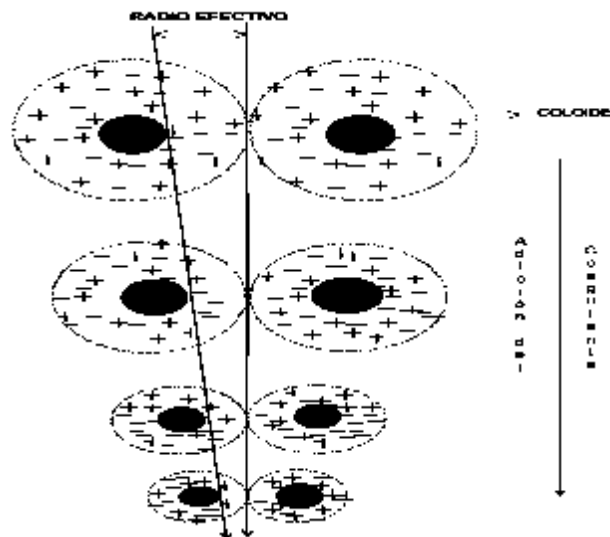


Figura 5. Desestabilización de las partículas coloidales

2.9.1 Factores de influencia en la coagulación-floculación

Para optimizar el uso de coagulantes, es necesario tener en cuenta algunos factores fisicoquímicos, entre los más importantes se encuentran:

- pH
- Concentración coloidal
- Tipo y dosis de coagulante utilizado

-
- Temperatura del agua
 - Potencial zeta
 - Cationes y aniones en solución

La interrelación entre cada uno de ellos permite predecir cuáles son las cantidades de los coagulantes a adicionar al agua, así mismo, estos dependen directamente del mecanismo de coagulación, los cuales, de acuerdo con la teoría clásica de coagulación pueden ser:

- 1) Compresión de la doble capa eléctrica.
- 2) Adsorción y neutralización de la carga superficial.
- 3) Barrido de partículas en precipitados.
- 4) Adsorción y formación de puentes.

2.10 Coagulantes químicos

Los coagulantes químicos son productos que al adicionar al agua son capaces de producir una reacción química con los componentes del agua, especialmente con la alcalinidad del agua para formar un precipitado voluminoso, constituido generalmente por el hidróxido metálico del coagulante que se está utilizando, por ejemplo, de hierro o aluminio. Los principales coagulantes utilizados para desestabilizar las partículas y producir los flóculos son:

- a) Sulfato de Aluminio.
- b) Cloruro de Aluminio.
- c) Cloruro Férrico.
- d) Sulfato Férrico.
- e) Sulfato Ferroso.
- f) Polielectrolitos (Como coadyuvantes de floculación).

Siendo los más utilizados las sales de Aluminio y de Hierro; cuando se adicionan estas sales al agua se producen una serie de reacciones muy complejas donde los productos de hidrólisis son más eficaces que los iones mismos (Metcalf y Eddy, 2003).

El sulfato de aluminio (alumbre), un coagulante usado comúnmente en la potabilización del agua y el tratamiento de las aguas residuales puede lograr un 90–99% de remoción de contaminantes bajo condiciones óptimas (Haarhoff, 2008). Sin embargo, el uso del alumbre presenta algunas desventajas como la producción de grandes volúmenes de lodo, reacción con la alcalinidad natural presente en el agua y, por tanto, reducción del pH, además de mostrar una baja eficacia de coagulación en aguas frías (Ndabigengesere *et al.*, 1995).

Por otro lado, el uso del alumbre ha levantado numerosas inquietudes que incluyen impacto ecotoxicológico cuando es introducido en el ambiente como post tratamiento de lodos (Montgomery, 2011), impactos en la salud humana como resultado del consumo del agua final, y alto costo de importación de estos químicos para las comunidades en vías de desarrollo (Ndabigengesere *et al.*, 1995).

2.11 Coagulantes naturales

Los coagulantes naturales son sustancias solubles en agua, procedentes de materiales de origen vegetal o animal (Kawamura, 2000) que actúan de modo similar a los coagulantes sintéticos, aglomerando las partículas en suspensión que contiene el agua cruda, facilitando su sedimentación y reduciendo la turbidez inicial de ésta. Algunos de estos coagulantes poseen además propiedades antimicrobianas, por lo que reducen o eliminan el contenido de microorganismos patógenos susceptibles de producir enfermedades (García, 2007).

Entre los coagulantes naturales más importantes se encuentran las semillas en polvo del árbol *Moringa oleifera*, algunos tipos de arcilla tales como la bentonita, el polvo de hueso de durazno, habas, nopal, penca de tuna y una de las más antiguas es la harina obtenida de la planta conocida como mandioca o yuca (Okuda *et al.*, 2001).

2.12 *Moringa oleifera*

2.12.1 Descripción botánica y aspectos agronómicos

Moringa oleifera Lam. es un árbol de la familia *Moringaceae*; orden *Magnoliopsidae* con 14 especies conocidas, de las cuales *Moringa oleifera* es la más conocida y utilizada. Es un árbol originario de Agra y Oudh en la región noroeste de la India, al sur del Himalaya, noreste de India, Pakistán, Blangadesh y Afganistán. En América Latina y Centroamérica se introdujo en 1920 como un árbol ornamental y fue utilizado como cerca viva y cortinas rompevientos (Pérez *et al.*, 2010).



Figura 6. Aspecto general de un árbol de *Moringa oleifera*.

En México se desarrolla en regiones áridas y semiáridas, abundan de manera natural y en plantaciones forestales comerciales en los estados del Noroeste; Sonora, Chihuahua, Coahuila, Sinaloa, Durango y Zacatecas, y en algunos estados del Centro-Occidente; Nayarit, Jalisco, Michoacán y Guerrero. Por su parte, en el estado de Michoacán se encuentra principalmente en la región de Tierra Caliente, aunque también hay plantaciones en las regiones Occidente, Costa e incluso en la Centro. Los municipios con mayor superficie forestal de este árbol son La Huacana, Apatzingán, Múgica, Aguililla y Tumbiscatío (SAGARPA, 2012).



Figura 7. Frutos (vainas) del árbol de *Moringa oleífera*.



Figura 8. Semillas con y sin testa del árbol de *Moringa oleífera*.

Se desarrolla en todo tipo de suelos, pero el mejor crecimiento ocurre en suelos franco-arenosos, bien drenados, con pH entre 5.5 y 7.5. La *Moringa* tolera un amplio rango de condiciones climáticas y de suelo. Crece en lugares con precipitación que varía desde 250 hasta 3,000 mm de lluvia (Parrotta, 2009), se ha adaptado a suelos que presentan poca actividad biológica y cuando encuentra condiciones óptimas puede crecer más de tres metros en nueve meses.

2.12.2 Mecanismos de coagulación de *Moringa oleífera*

Diversos autores afirman que las semillas de *Moringa* pueden compararse con el sulfato de aluminio (alumbre) y otros coagulantes químicos comúnmente usados para el tratamiento de aguas, debido a que la disminución de la turbidez del agua tratada con alumbre es sólo del 1% mayor que la obtenida con las semillas de *Moringa* (Camareno y Esquivel, 2006). Asimismo, la FAO (2001) refiere que todas las suspensiones del polvo obtenido de las semillas de árboles y arbustos de la familia *Moringaceae* pueden emplearse eficazmente para clarificar el agua.

Las semillas de *Moringa oleífera* contienen 40% peso/peso de aceite, con el 73% de ácido oleico, composición similar al aceite de oliva (Sutherland *et al.*, 1994). Según pruebas de laboratorio realizadas en la Universidad de Leicester Inglaterra, la torta residual del proceso de extracción del aceite de *Moringa* conserva las propiedades requeridas para el tratamiento de aguas (Anwar *et al.*, 2007).

Las semillas maceradas de *Moringa* se han usado en comunidades rurales de Sudán e Indonesia para reducir la turbidez y la carga bacteriana del agua; ya que también presentan actividad antibacterial, pues se ha demostrado que la proteína coagulante es capaz de adsorber bacterias Gram positivas y Gram negativas (Al Azhari *et al.*, 1996).

Estudios realizados por Ghebremichael y colaboradores (2005) con semillas de *Moringa* demostraron la presencia de proteínas con puntos isoeléctricos alrededor de pH 9.6 y peso molecular de 6.5 kDa (Lédo *et al.*, 2009). Rodríguez y colaboradores en 2009 realizaron la caracterización de un péptido catiónico de peso molecular aproximado a 13 kDa y punto isoeléctrico a pH 10 extraído de las semillas de *Moringa*, este fue evaluado mediante Prueba de Jarras con aguas de una laguna en Cd. Obregón, Sonora, reportando una remoción de turbidez del 88.9% con dosis de 250 mg/L de solución en un tiempo de sedimentación de 10 min.

La capacidad floculante de esta molécula es comparable a la de un polímero catiónico sintético y su actividad coagulante está basada en la adsorción selectiva del material en suspensión sobre la superficie de la molécula, debido a su alta densidad de carga positiva (Gassenschmidt *et al.*, 1995). Los resultados de varias investigaciones permiten inferir que la coagulación con semillas de *Moringa* no es contralada por fuerzas electrostáticas, sino por adsorción y formación de puentes (Ledo *et al.*, 2009). Ello permite sugerir su aplicación directa en una planta de tratamiento de aguas, sin necesidad de ajustar el pH del agua durante el proceso. Además, la solución coagulante es estable durante 90 días y mantiene su efecto coagulante almacenándola a una temperatura de 4°C (Rodríguez *et al.*, 2009).

2.13 Coadyuvantes de floculación

El proceso de floculación consiste en la formación de flóculos a partir de la aglomeración de las partículas coloidales ya desestabilizadas. Ocurre por la formación de puentes químicos o por la creación de una red física. Un floculante es una sustancia química comúnmente orgánica que aglutina sólidos en suspensión una vez efectuada su coagulación, en un tanque de agitación lenta (mecánica o hidráulica), provocando su sedimentación (Metcalf y Eddy, 2003).

Los contactos entre partículas al igual que la desestabilización de partícula, puede llevarse a cabo por tres mecanismos diferentes: (1) contactos por movimiento térmico, llamado movimiento browniano o difusión browniana, (2) contactos que resultan del movimiento de la masa principal del fluido, por ejemplo, transporte inducido por agitación, (3) contactos que resultan de la sedimentación. Los contactos producidos por movimiento térmico y por movimiento de fluido, también son conocidos como floculación pericinética y floculación ortocinética respectivamente (Walter y Weber, 1979).

Las principales variables de proceso que comúnmente miden la eficiencia de la floculación incluyen la velocidad de sedimentación de los flóculos, el volumen de sedimento (índice de volumen de lodo, IVL), el porcentaje de sólidos sedimentados, la turbidez o la claridad del sobrenadante, el porcentaje de eliminación de contaminantes o la recuperación de agua dependiendo de la aplicación industrial (Bohuslav Dobias, 2010).

Durante las últimas décadas se ha producido un rápido incremento en el uso de polímeros orgánicos sintéticos como agentes desestabilizadores para el tratamiento del agua residual. Se ha observado frecuentemente, que el tratamiento más económico se obtiene con un polímero aniónico, aun cuando las partículas sólidas del agua y agua residual tengan cargas negativas (Walter y Weber, 1979). Para una desestabilización eficaz, la molécula polimérica debe contener grupos químicos que puedan interactuar con los lugares de la superficie de la partícula coloidal ya que algunos de estos grupos se adsorben en la superficie de la partícula.

2.14 Nanofibras de celulosa como floculante

En la actualidad, gran parte de los polímeros utilizados en el proceso de floculación derivan de compuestos no renovables a base de petróleo, en consecuencia, y debido al costo e impacto ambiental generado durante su síntesis y aplicación, ha surgido el interés de reemplazarlos por alternativas naturales más sustentables, en este sentido, la celulosa, el biopolímero más abundante en la tierra,

ha mostrado, aunque en pocas investigaciones, resultados muy eficientes como coadyuvante de la coagulación-floculación para producir flóculos de mejores características en aguas residuales municipales.

La nanocelulosa es un material que se obtiene a partir de la compresión de fibras vegetales que constan de moléculas de celulosa (Fig. 9), las cuales a su vez están conformadas por cadenas entrelazadas de glucosa, mismas que forman paquetes de dimensiones nanométricas (Pandey *et al.*, 2015). Se encuentra en las paredes de las células vegetales, y éstas se conforman de fibriles que a su vez están constituidas por microfibriles (Figura 10). Los microfibriles contienen nanocelulosa amorfa y nanocelulosa cristalina (Figura 12). Ambas están constituidas por cadenas de azúcares entrelazadas. Cada microfibril tiene un diámetro aproximado de 10 nm y está conformado principalmente por tres polímeros: celulosa (38-50%) hemicelulosa (19-45%) y lignina (15-35%) (Figura 11) (Carchi, 2014; Rainer, 2015).

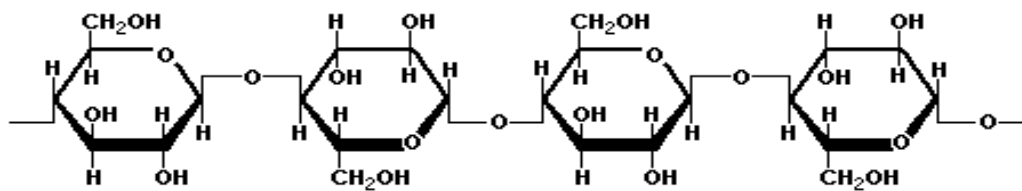


Figura 9. Estructura química de una molécula de celulosa

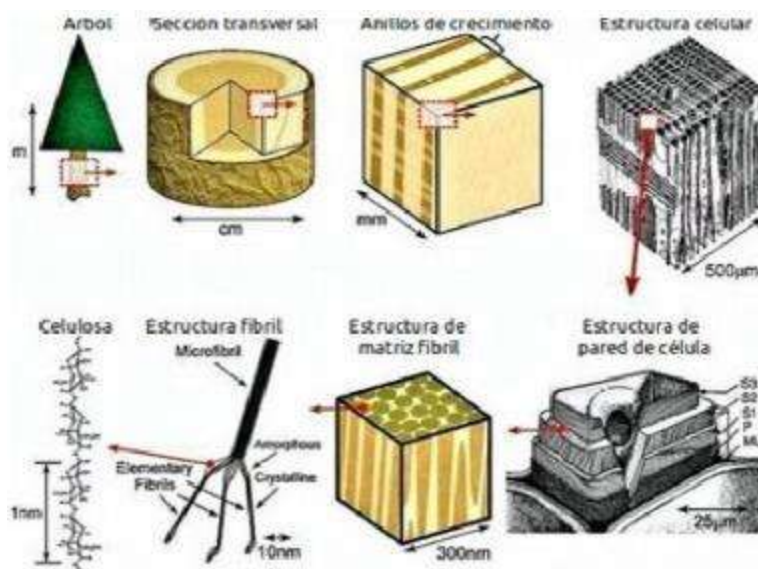


Figura 10. Macro y microconstitución de la nanocelulosa proveniente de la madera

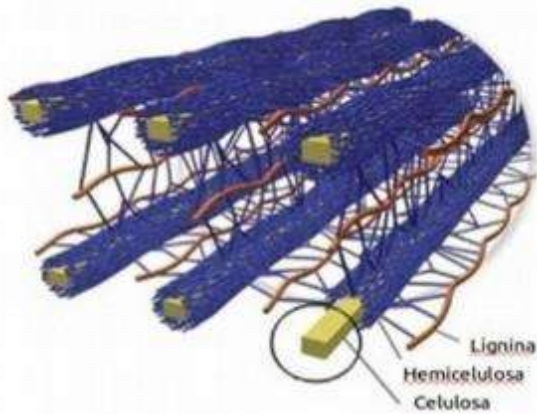


Figura 11. Polímeros constituyentes de un microfibril

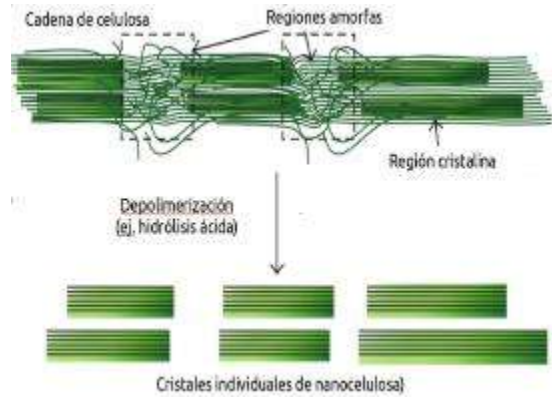


Figura 12. Regiones amorfas y cristalinas de la nanocelulosa

Los biofloculantes aniónicos como la celulosa no son capaces de flocular contaminantes aniónicos de las aguas residuales sin la ayuda de un coagulante catiónico. Por lo tanto, la adición de sales metálicas inorgánicas (por ejemplo, aluminio y sales férricas) o polímero catiónico (por ejemplo, quitosano) antes de la adición de biofloculante es necesaria para la neutralización de las partículas cargadas negativamente. Después de la neutralización de carga, la celulosa aniónica con una cadena principal cargada negativamente (grupos carboxilo e hidroxilo) permite que las moléculas de polímero se extiendan en solución y produzcan puentes para promover la unión de los flóculos (Suopajarvi *et al.*, 2013).

3. ANTECEDENTES

Las aplicaciones ambientales del árbol de *Moringa oleifera* datan de tiempos muy remotos pues científicos de la Universidad de Pensilvania, EE. UU, afirman que los egipcios usaban las semillas del árbol para convertir agua sucia o turbia en agua potable. Se ha encontrado que el componente activo de la semilla de *M. oleifera* que causa la coagulación del agua turbia es una proteína soluble que actúa en el proceso como un polielectrolito catiónico natural (Jahn y Dirar, 1989) y de acuerdo con Okuda y colaboradores (2001) la capacidad de coagulación de las proteínas se ve incrementada cuando se emplean sales inorgánicas en su extracto. Varios investigadores verificaron también la presencia de propiedades bactericidas en las semillas de *Moringa* (Jerri *et al.*, 2011; Ghebremichael *et al.*, 2005; Jahn y Dirar, 1989).

Estudios realizados para agua cruda de dos ríos de la provincia del sur de Ruanda reportaron reducciones del 95%, 99% y 99.8% para turbiedades de 50, 250 y 450 UNT respectivamente. También se encontraron reducciones de color por encima del 90% para las muestras tomadas. Recientemente, Feria y colaboradores (2014) comprobaron altas eficiencias de remoción de turbidez, superiores a 90% con dosis entre 4.5 mg/L y 17.5 mg/L de coagulante natural para turbiedades mayores a 90 UNT, destacando que la eficiencia de *M. oleifera* disminuye a un 70-80% con turbiedades menores a 66 UNT, además, no se evidenciaron alteraciones significativas en el pH y la alcalinidad luego de los ensayos.

En cuanto al tratamiento de aguas residuales textiles con *M. oleifera*, Beltrán y colaboradores (2009) han reportado una eficiencia comparable con el sulfato de aluminio (alumbre) de hasta el 99% para remover colorantes azoicos por poseer la proteína de *Moringa* cargas positivas, además, afirman que *M. oleifera* frente al alumbre posee un rango de pH más amplio (entre 4 y 8), no incrementa la salinidad del agua y no se ve afectado por la temperatura.

En otro estudio realizado por Tie y colaboradores en el año 2015, se compara la eficiencia de las semillas de *Moringa oleifera* y un coagulante químico

ampliamente utilizado, el cloruro de polialuminio (PAC por sus siglas en inglés), ambos se emplearon para la remoción del colorante Negro Directo 19 en un agua residual sintética bajo diferentes condiciones de operación, encontrando que en un rango de pH de 5 a 9 *M. oleifera* fue más eficiente que el PAC. La temperatura óptima para ambos coagulantes fue de 25°C, siendo el coagulante natural más eficiente en cualquier temperatura. Además, se concluyó que la presencia de sólidos suspendidos incrementa la eficiencia de coagulación con *Moringa oleifera*.

Cabe destacar que Solís y colaboradores (2013) probaron que el agua residual proveniente del teñido en la industria textil es altamente fitotóxica ya que su biodegradabilidad es muy baja y esta depende fuertemente de la relación DBO₅/DQO (Lapertot *et al.*, 2007; Rodríguez, 2003). El valor de esta relación para este tipo de efluentes es de 0.35 (Domènech *et al.*, 2001), lo que hace difícil la eliminación total de la DQO. Es conveniente llevar el valor por encima de 0.6 para lograr una biodegradabilidad aceptable (García, 2007).

Por otro lado, en lo que a nanocelulosa se refiere, Carpenter y colaboradores (2015) afirman que la principal aplicación de la nanocelulosa en el tratamiento de agua ha sido como biosorbente, en la adsorción de metales pesados, compuestos radioactivos y colorantes, los cuales pueden removerse con altas eficiencia gracias a su superficie fácilmente funcionalizable que permite la incorporación de grupos químicos que adsorben con mayor especificidad ciertos contaminantes.

En los últimos dos años las investigaciones en torno a la nanocelulosa se han centrado en hacer más eficiente y sustentables sus métodos de producción y modificación. Por ejemplo, Klemm y colaboradores (2011) afirman que la degradación enzimática puede separar las fibras de celulosa con un menor requerimiento de energía, sin embargo, sólo pequeñas dosis de enzimas se pueden utilizar para asegurar que el grado de polimerización no se vea comprometida e incluso con estos avances, el requisito mínimo de energía logrado todavía está en el orden de 500 kWh por tonelada de celulosa (Li *et al.*, 2013).

Finalmente, en 2013, Suopajärvi y colaboradores emplearon nanofibras de celulosa funcionalizada con ácido dicarboxílico como coagulante-floculante en el

tratamiento de aguas residuales municipales, obteniendo una eficiencia similar al coagulante sintético, sulfato férrico con rangos de pH más amplios. Además, se observó en la investigación una buena formación de flóculos, que, aunque más pequeños, fueron más estables bajo el esfuerzo cortante del mezclado lento.

4. JUSTIFICACIÓN

En México existe una gran cantidad de industrias que pertenecen al ramo textil. Dentro de la industria manufacturera del país, el sector textil es uno de los que poseen mayor importancia económica; pues se estima que se producen mensualmente 70,000 toneladas de fibra (Verma *et al.*, 2012). Sin embargo, también es considerada uno de los sectores que genera mayor cantidad de aguas residuales las cuales resultan de compleja y costosa degradación.

Anjaneyulu (2005) señala que la industria textil genera en promedio 120 metros cúbicos de aguas residuales por cada tonelada de fibra producida. Dichos efluentes, en la mayoría de los casos son tratados de manera ineficiente o incluso son vertidos directamente a los cuerpos de agua sin tratamiento previo. En este aspecto, la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA) en su artículo 117, párrafo tercero, establece que “el aprovechamiento del agua en actividades productivas susceptibles de producir su contaminación conlleva la responsabilidad del tratamiento de las descargas, para reintegrarla en condiciones adecuadas para su utilización en otras actividades y mantener el equilibrio de los ecosistemas”.

Debido a lo anterior el presente proyecto de investigación se fundamenta en la necesidad que tiene la industria textil de desarrollar técnicas y procesos de tratamiento que faciliten la remoción de los contaminantes de manera sencilla, con tecnologías sustentables y a un costo viable de operación. En este sentido, el coagulante y floculante obtenidos de fuentes naturales renovables, que incluso, en algunos casos puede ser considerado como un desecho, constituye una alternativa para hacer de la coagulación-floculación, un proceso de tratamiento de agua más viable desde el punto de vista técnico, económico y ambiental, obteniendo gracias a sus propiedades fisicoquímicas y morfológicas excelentes eficiencias en un corto tiempo de tratamiento.

5. HIPÓTESIS

El coagulante natural extraído de la semilla de *Moringa oleifera* modificado con sulfato férrico, tiene la capacidad de remover de manera eficiente los colorantes Azul Directo 71 y Verde Básico 4 y a su vez, las nanofibras de celulosa son un coadyuvante que mejora el proceso de coagulación-floculación.

6. OBJETIVO

6.1 Objetivo general

Evaluar los factores de mayor influencia en el proceso de coagulación-floculación de los colorantes Azul Directo 71 (AD71) y Verde Básico 4 (VB4) mediante el coagulante de *Moringa oleifera* y nanofibras de celulosa.

6.2 Objetivos particulares

- Definir el método de extracción y modificación del coagulante que propicie una mayor remoción de los colorantes.
- Caracterizar fisicoquímica y morfológicamente el coagulante extraído.
- Evaluar el proceso de coagulación-floculación para los colorantes AD71 y VB4 en función de la dosis de coagulante, la concentración inicial de colorante y el pH.
- Estudiar mediante un análisis estadístico el efecto de los factores y sus diferentes niveles en la variable de respuesta.
- Establecer el proceso de obtención de nanofibras de celulosa y caracterizarlas fisicoquímica y morfológicamente.
- Analizar la eficiencia de las nanofibras de celulosa como floculante.

7. METODOLOGÍA

7.1 Plan experimental general

La metodología del proyecto de investigación constó de la elaboración de dos productos; el coagulante natural extraído de la semilla de *Moringa* y el floculante de nanofibras de celulosa (NFC), los cuales fueron evaluados en los procesos de coagulación y floculación respectivamente. En el siguiente diagrama se presenta de forma sintetizada el procedimiento a seguir.

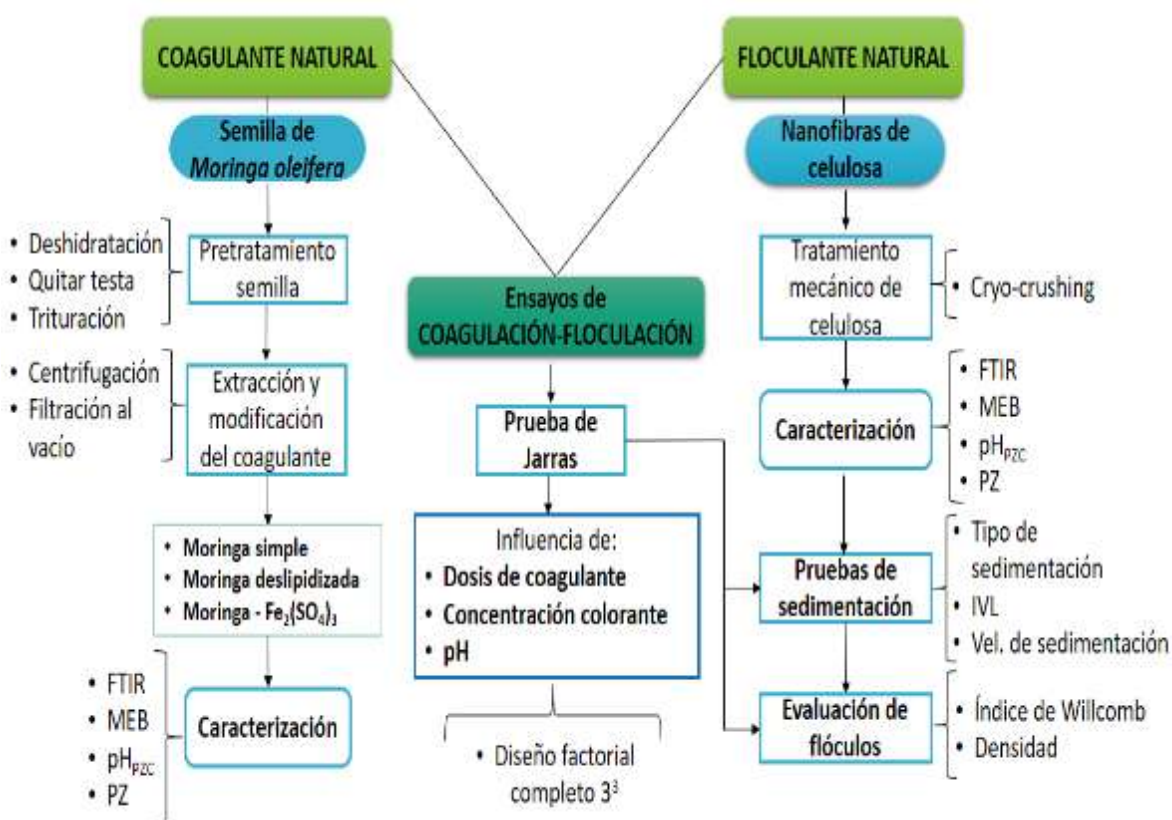


Figura 13. Diagrama de bloques del desarrollo experimental

7.2 Proceso de obtención de extractos coagulantes

Para la elaboración del coagulante se empleó la metodología establecida por Feria y colaboradores (2014) (considerando algunas variantes), dicho método se aplicó en un estudio de la eficiencia de la semilla *M. oleifera* como coagulante natural para la remoción de la turbidez en agua superficial y se describe a continuación.

7.2.1 Obtención y pretratamiento de la materia prima

La recolección de los frutos de *M. oleifera* se efectuó en el mes de mayo de 2016, en el municipio de La Huacana, Michoacán, ubicado al sur del Estado, en las coordenadas 18°58' de latitud norte y 101°48' de longitud oeste, a una altura de 480 metros sobre el nivel del mar.

Cada vaina contiene aproximadamente 20 semillas. Las semillas se retiraron manualmente de las vainas secas ya que las vainas verdes no poseen ninguna actividad de coagulación (Ndabigengesere *et al.*, 1995). A las semillas colectadas se les quitó la cáscara, se secaron durante una hora en una estufa a 105 °C, se trituraron en un molino manual doméstico y en licuadora para obtener un polvo fino.

7.2.2 Extracción y modificación del coagulante

La extracción del coagulante consistió en la preparación de tres tipos de coagulantes, los cuales se evaluaron en pruebas preliminares para elegir el que tuviera una mayor capacidad de remoción de ambos colorantes y con base a él realizar un diseño experimental. Los extractos coagulantes fueron: coagulante de *Moringa* simple, coagulante de *Moringa* deslipidizado, y una mezcla de *Moringa* con sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$).

- Coagulante de *Moringa* simple:

Se disolvió 1 g de polvo de semilla en 100 mL de agua destilada para obtener una concentración al 1% de *Moringa* o una concentración P/V de 10,000 mg/L. La solución resultante, de aspecto lechoso, se centrifugó durante 30 min a 600 rpm. El líquido se filtró a presión reducida en un equipo de vacío, se preservó en refrigeración a 4 °C y se utilizó como coagulante natural en los ensayos de jarras.

- Coagulante de *Moringa* deslipidizado:

De acuerdo con Anwar y colaboradores (2007), un 40% del peso seco de *M. oleifera* corresponde a un tipo de grasa que no posee propiedades coagulantes y deja un residual lipídico en el agua tratada. La torta residual que queda

después de la extracción de aceite de la semilla conserva las propiedades requeridas para una coagulación eficiente. Debido a lo anterior, se optó por realizar la extracción de grasa de la semilla, y en ese sentido, en gran parte de la literatura se hace referencia al método de extracción Soxhlet para la remoción de grasas y aceites (el polvo de semilla de *M. oleifera* se sometería durante 24 horas con n-hexano en un extractor tipo Soxhlet y el residuo obtenido se secaría en la estufa a 105 °C durante 24 horas).

Sin embargo, debido a que el método Soxhlet es un proceso que requiere mayor tiempo, insumos energéticos y reactivos, se realizó como alternativa, la metodología de Jahn y Dirar (1989), en la cual se llevaron a cabo cuatro extracciones con éter de petróleo (100 mL por cada extracción), seguido de dos extracciones con alcohol isopropílico (100 mL), con agitación de 300 rpm en un tiempo de 60 min cada una. Seguido de cada extracción la muestra se lavó, se filtró y se secó hasta obtener un polvo de olor agradable.



Figura 14. Proceso de deslipidación de la semilla de Moringa

Una vez realizado el proceso anterior, se elaboró el coagulante de *Moringa* deslipidizado, de la misma forma en que se llevó a cabo el coagulante simple; 1 g de semilla desengrasada disuelto en 100 mL de agua destilada, centrifugado a 600 rpm durante 30 minutos, filtrado al vacío y almacenado a 4 °C.

-
- Coagulante de *Moringa*- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:

Para la elaboración del coagulante en solución salina, se preparó una solución de 100 mL de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ al 0.005% en la cual se disolvió 1 g de polvo de semilla de *Moringa* natural, mezclando 30 minutos a 600 rpm. Se filtró y se almacenó en refrigeración a 4 °C de la misma forma que el resto de los coagulantes.

7.3 Proceso de obtención de nanofibras de celulosa (NFC)

La obtención de las nanofibras de celulosa que fueron empleadas como floculante, partió de celulosa comercial ya tratada químicamente para separar la hemicelulosa y lignina del polímero y con un proceso de blanqueo previo. Una vez teniendo la celulosa técnica ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$), de la marca Meyer separada de sus demás componentes, se procedió a la despolimerización, separando las regiones amorfas por medio de un tratamiento mecánico conocido como criomolienda o cryo-crushing.

7.3.1 Tratamiento mecánico de la celulosa

La preparación del floculante de NFC en estado sólido se realizó a temperatura criogénica en un mortero de porcelana bajo una atmósfera de nitrógeno líquido. El proceso de criomolienda consistió en un pre-enfriamiento de la muestra por 60 min a -18°C, para continuar con 15 ciclos de 2 minutos de molienda, con aproximadamente 50 mL de nitrógeno líquido en cada una. El tiempo total de molienda fue de 30 minutos con pausas de 1 minuto entre cada ciclo de molienda.

7.4 Caracterización fisicoquímica y morfológica de los materiales

Tanto el coagulante como el floculante fueron caracterizados de manera individual antes y después de su utilización en el proceso de coagulación-floculación para poder observar las variaciones estructurales y superficiales durante el proceso de tratamiento. Las técnicas de caracterización se detallan a continuación.

7.4.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La técnica de espectroscopía de infrarrojo se utilizó para determinar los grupos funcionales presentes en los dos materiales, a través de la obtención del

espectro e identificación del número de onda en cm^{-1} de las principales bandas. Además, fue importante su aplicación luego de los ensayos de coagulación-floculación con la finalidad de analizar la interacción colorante-coagulante-floculante durante el proceso. Lo anterior se midió con un Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier, marca Bruker, modelo Tensor 27. No. Serie T27 0680 04, utilizando la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) en el intervalo espectral de 400 a 4000 cm^{-1} y una resolución de 4 cm^{-1} , analizando los datos mediante el software Opus 7.2.

La muestra se preparó mezclando 0.03 g del analito, previamente seco, con 0.3 g de KBr puro. El polvo obtenido se colocó en un portador de muestra para preparar pastillas homogéneas y muy finas empleando una prensa hidráulica de la marca Pike Crush IR aplicando una fuerza de 2 a 3 toneladas.

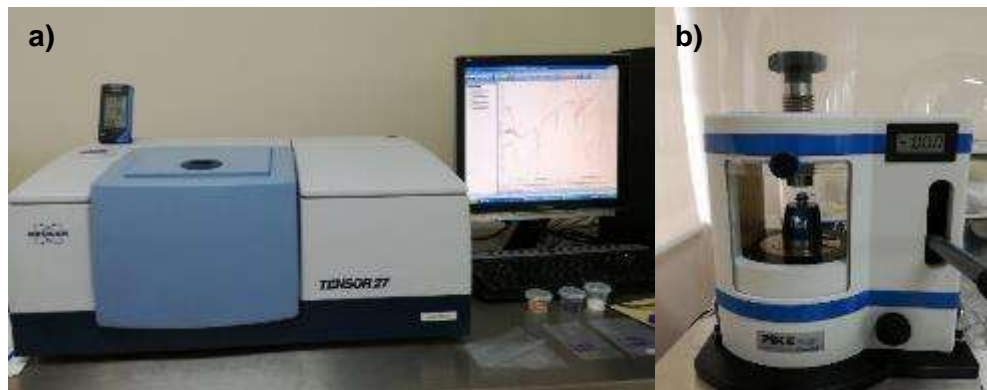


Figura 15. a) Espectroscopio de Infrarrojo y b) prensa hidráulica para preparar muestras

7.4.2 Potencial zeta y punto isoeléctrico (pH_{pzc})

El punto de carga cero, pH_{pzc} , es el valor del pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual (Franks y Meagher, 2003). Con la finalidad de determinar el punto de carga cero, se midió el potencial zeta por medio del zetámetro NanoBrook 90Plus, preparando soluciones de cada muestra a analizar con una concentración de 100 ppm y ajustando el pH de cada solución entre 2 y 12 unidades, preparando así soluciones a pH 2, 3, 4.5, 7, 9.5, 11 y 12, adicionando las cantidades adecuadas de HCl 0.1 M e NaOH 0.1 M.



Figura 16. Zetámetro para medición de PZ y pH_{pzc}

7.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Esta técnica se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión termoiónica marca JEOL JSM IT300LV, el cual utiliza un haz de electrones cuyas interacciones (electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X) producen una imagen de alta resolución que permitió analizar la topografía y morfología superficial de los materiales.



Figura 17. Microscopio electrónico de barrido

Las muestras se prepararon para que éstas pudieran tener una superficie conductora, la preparación fue distinta, en el caso de las NFC se colocó únicamente sobre una cinta de carbono (Figura 18), por otra parte, la semilla de *Moringa* natural y los sedimentos del proceso de coagulación-floculación se recubrieron con oro en el evaporador Dentum Vacuum Desk V HP (Figura 19).



Figura 18. Preparación de muestras para MEB.



Figura 19. Evaporador para recubrimiento de muestras

7.5 Ensayos de coagulación-floculación

Para evaluar el proceso de coagulación-floculación, se realizaron primero pruebas preliminares con los tres extractos coagulantes; *Moringa* simple, *Moringa* deslipidizada y *Moringa*- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, para a partir de los resultados obtenidos bajo las mismas condiciones de operación, seleccionar el más eficiente para la remoción de los colorantes y realizar un análisis estadístico que permitiera determinar los parámetros de operación que propicien una mejor coagulación-floculación con dicho coagulante.

En las pruebas preliminares se prepararon muestras sintéticas de los colorantes Azul Directo 71 y Verde Básico 4 con concentraciones de 50, 100, 150, 200 y 250 mg/L, probando con dosis de coagulante de 2, 5, 10, 25, 50, 100, 150 y 200 mg/L. El pH se modificó con valores de 3, 5, 7, 9 y 11 ajustándolo con soluciones 0.1 M de HCl o NaOH. Derivado de estos ensayos se definieron las variables con sus respectivos niveles que fueron utilizados para el diseño factorial.

7.5.1 Prueba de Jarras

Los ensayos se llevaron a cabo por duplicado utilizando el equipo de agitador de propelas de la marca TEMSA, modelo JTR 1010, sometiendo las muestras a una agitación rápida (100 rpm) durante 1 minuto, enseguida una agitación lenta (30 rpm) durante 10 min y finalmente dejando sedimentar la muestra por 50 min, habiendo tomado alícuotas del sobrenadante para medir la absorbancia a una longitud de

onda de 590 y 616 nm para el colorante AD71 y VB4 respectivamente en el espectrofotómetro UV/Vis marca UNICO, modelo 2100.

El porcentaje de remoción de los colorantes se analizó a través de la medición de la absorbancia del líquido sobrenadante en intervalos de tiempo de 5 min hasta alcanzar una hora. Esta absorbancia se tradujo a valores de concentración de colorante (mg/L) y a partir de la Ecuación 1 se obtuvo un porcentaje de remoción de colorante en función del tiempo.

$$\% \text{ Remoción} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (1)$$

Donde:

C_0 : Concentración inicial de colorante (mg/L)

C_t : Concentración de colorante en el tiempo t (mg/L)

7.5.2 Pruebas de sedimentación

Con la finalidad de evaluar de forma cualitativa y cuantitativa la influencia de las NFC en el proceso de sedimentación para el colorante AD71, se realizaron pruebas de sedimentabilidad que consistieron en reconocer el tipo de sedimentación dominante en el proceso, cuantificar el índice volumétrico de lodos (IVL) y determinar la velocidad experimental de sedimentación (v_{sed}).

7.5.2.1 Tipo de sedimentación

Para identificar el tipo de sedimentación, se observó a través de una probeta graduada de 1 L, la forma en que las partículas en suspensión sedimentaron en el lapso de una hora. Con las siguientes particularidades de los tipos de sedimentación, se identificó el tipo de sedimentación que gobierna el proceso.

- Sedimentación de partículas discretas.

Hay una baja concentración de sólidos, las partículas sedimentan como entidades individuales y no interaccionan entre ellas, es decir, las partículas discretas no cambian de características (forma, tamaño, densidad) durante la caída.

- Sedimentación de partículas floculentas.
Se producen aglomeraciones de partículas coloidales desestabilizadas por medio de coagulantes, llamadas flóculos. A diferencia de las partículas discretas, las características de este tipo de partículas, forma, tamaño y densidad sí cambian durante la caída.
- Sedimentación por zonas, retardada o impedida.
Este tipo de sedimentación es característica de suspensiones con una elevada concentración de sólidos. Las partículas se adhieren entre sí y la sedimentación se produce en bloques. Se caracteriza porque hay una capa límite bien definida entre la masa sedimentable y el líquido sobrenadante.
- Sedimentación por compresión.
La concentración de sólidos es tan grande que se ha creado una estructura, y la única manera de progresar en la sedimentación es mediante la compresión ejercida por el peso de las nuevas partículas que se van depositando encima de las ya existentes.

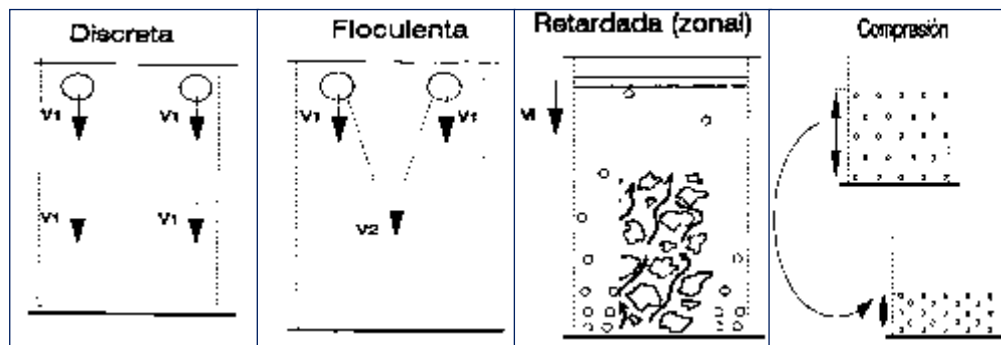


Figura 20. Tipos de sedimentación

7.5.2.2 Índice Volumétrico de Lodos (IVL)

El Índice Volumétrico de Lodos es un indicador de las características de sedimentabilidad del lodo producido en el tratamiento.

Este se calculó mediante el cociente entre el resultado del ensayo del Cono Imhoff (tiempo de 30 minutos, en mL/L) y los Sólidos Suspendidos Totales (SST) (en g/L). El índice se expresó en mL/g, y la calidad del lodo se evaluó de acuerdo con la siguiente escala:

$$IVL = \frac{\text{Volumen sedimentado en 30 min } \left(\frac{mL}{L}\right)}{\text{Sólidos Suspendidos Totales SST } \left(\frac{g}{L}\right)} \quad (2)$$

$IVL < 90 \text{ mL/g}$ – excelente sedimentabilidad

$90 < IVL < 150 \text{ mL/g}$ – buena sedimentabilidad

$IVL > 150 \text{ mL/g}$ – malas condiciones de sedimentabilidad

7.5.2.3 Velocidad experimental de sedimentación

Para esta determinación se utilizaron los datos obtenidos en una sedimentación discontinua realizada para una muestra sin NFC y otra con este floculante en una probeta graduada de 1 L. La forma de operar es la siguiente:

1. Se midió la altura inicial de la suspensión, h_0 , usando una regla acoplada a cada probeta.
2. La muestra se agitó intensamente para que la concentración fuera lo más uniforme posible a lo largo de toda la probeta.
3. Se dejó la probeta en reposo y se fue determinando la altura que ocupaba la suspensión en función del tiempo, tomando para ello medidas de la altura de la suspensión (h) cada 2.5 minutos.

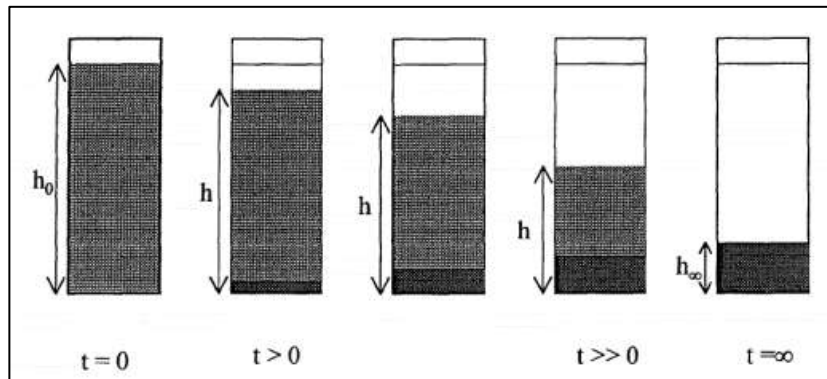


Figura 21. Medición experimental de la velocidad de sedimentación

Una vez realizada la representación gráfica de la variación de la altura frente al tiempo, se calculó la velocidad de sedimentación utilizando el método de Coe y Clevenger, el cual consistió en estimar, a partir de los datos experimentales obtenidos, los valores de la pendiente en el origen, $-(dh/dt)$, que coinciden con la velocidad experimental de sedimentación (v_{sed}).

7.5.3 Evaluación de flóculos

Con el objetivo de evaluar el proceso de floculación empleando las NFC como floculante para el colorante aniónico AD71, se realizó una valoración de los flóculos formados con base en el Índice de Willcomb y la densidad de la suspensión.

7.5.3.1 Índice de Willcomb

Consistió en la observación de la formación de los flóculos durante el proceso de coagulación-floculación durante la prueba de Jarras. Es un índice cualitativo que permite elegir las condiciones o variables que produzcan los flóculos más grandes, de mayor velocidad de sedimentación aparente y que permitan obtener un efluente más clarificado.

TABLA 5. ÍNDICE DE FLOCULACIÓN DE WILLCOMB	
NÚMERO DEL ÍNDICE	DESCRIPCIÓN
0	Flóculo coloidal. Sin ninguna señal de aglutinación.
2	Visible. Flóculo muy pequeño, casi imperceptible.
4	Disperso. Flóculo bien formado, pero uniformemente distribuido (sedimenta muy lento).
6	Claro. Flóculo de tamaño relativamente grande, pero que precipita con lentitud.
8	Bueno. Flóculo que se deposita fácil, pero no completamente.
10	Excelente. Flóculo que se deposita completamente, dejando el agua cristalina.

7.5.3.2 Densidad de la suspensión floculada.

Por su sencillez, el método utilizado para medir la densidad del líquido fue el del picnómetro. El objetivo fue analizar de forma indirecta la densidad de los flóculos formados con y sin el floculante de nanofibras de celulosa. Este procedimiento permitió el cálculo de la densidad a través de tres determinaciones gravimétricas (mediante la determinación de tres masas con una balanza analítica). Para estimar la densidad con el método del picnómetro, solamente se necesitó la masa del picnómetro en tres situaciones diferentes.

-
1. Peso del picnómetro vacío (m_{picn})
 2. Enrasar el picnómetro con agua (fluido de referencia) y anotar su masa ($m_{picn+agua}$).

NOTA: Evitar la formación de burbujas en su interior. Al cerrarlo, revisar que el nivel de agua suba por el capilar y ésta rebose, quedando el capilar también lleno de agua. Una vez el agua haya rebosado, secar el picnómetro por fuera antes de pesarlo.

3. Enrasar el picnómetro con el líquido cuya densidad se busca y anotar su masa ($m_{picn+liq}$). Se seguirá el mismo procedimiento y se tendrán las mismas precauciones que al enrasar el picnómetro con agua.
4. Determinar la densidad del líquido (ρ_{liq}) mediante la Ecuación 3, sabiendo que la densidad del agua (ρ_{agua}) corresponde a 1 g/cm^3 .

$$\rho_{liq} = \frac{m_{picn+liq} - m_{picn}}{m_{picn+agua} - m_{picn}} (\rho_{agua}) \quad (3)$$



Figura 22. Picnómetro para determinación de la densidad

7.5.4 Diseño experimental factorial completo 3^3

El diseño de experimentos es un conjunto de técnicas estadísticas y de ingeniería, que permiten lograr la máxima eficiencia en los procesos con el mínimo costo. Consiste en planear un conjunto de pruebas experimentales, de tal manera que los datos generados puedan analizarse estadísticamente para obtener conclusiones válidas y objetivas acerca del sistema o proceso en estudio (Pulido *et al.*, 2004).

Con la finalidad de conocer con mayor certeza cuáles son las condiciones óptimas para llevar a cabo una remoción eficiente de los colorantes se realizó un diseño de experimentos factorial completo con tres factores y tres niveles (3^3) en los softwares Statgraphics Centurion XVI versión 16.1.03 y Minitab Statistical 16 versión 15.1.20. El diseño constó de 27 corridas experimentales con dos réplicas para cada coagulante, es decir, 54 ensayos combinando los factores con sus respectivos niveles: Dosis de coagulante (10, 25 y 50 mg/L), concentración de colorante (100, 150 y 200 mg/L) y pH (3, 7 y 11). El diseño experimental se muestra a continuación.

TABLA 6. MATRIZ EXPERIMENTAL DEL DISEÑO FACTORIAL 3^3 PARA EL PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE AD71 Y VB4							
NIVEL CODIFICADO		FACTORES					
		Dosis de coagulante (mg/L)	Concentración de colorante (mg/L)		pH		
Bajo	-1	10	100		3		
Medio	0	25	150		7		
Alto	1	50	200		11		
No. DE TRATAMIENTO		CODIFICADOS			DECODIFICADOS		
		A	B	C	A	B	C
1		-1	-1	-1	10	50	3
2		-1	-1	0	10	50	7
3		-1	-1	1	10	50	11
4		-1	0	-1	10	100	3
5		-1	0	0	10	100	7
6		-1	0	1	10	100	11
7		-1	1	-1	10	150	3
8		-1	1	0	10	150	7
9		-1	1	1	10	150	11
10		0	-1	-1	25	50	3
11		0	-1	0	25	50	7
12		0	-1	1	25	50	11
13		0	0	-1	25	100	3
14		0	0	0	25	100	7

15	0	0	1	25	100	11
16	0	1	-1	25	150	3
17	0	1	0	25	150	7
18	0	1	1	25	150	11
19	1	-1	-1	50	50	3
20	1	-1	0	50	50	7
21	1	-1	1	50	50	11
22	1	0	-1	50	100	3
23	1	0	0	50	100	7
24	1	0	1	50	100	11
25	1	1	-1	50	150	3
26	1	1	0	50	150	7
27	1	1	1	50	150	11

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 Coagulantes y floculante obtenidos

Para llevar a cabo el proceso de coagulación-floculación se obtuvieron en total cuatro productos: tres coagulantes (*Moringa* simple, *Moringa* deslipidizada, y *Moringa*-Fe₂(SO₄)₃) así como un floculante de nanofibras de celulosa de la forma en que se indica en el punto 7.2 y 7.3 de la metodología. En la Figura 23 se muestra la apariencia de dichos materiales al término del proceso de extracción.

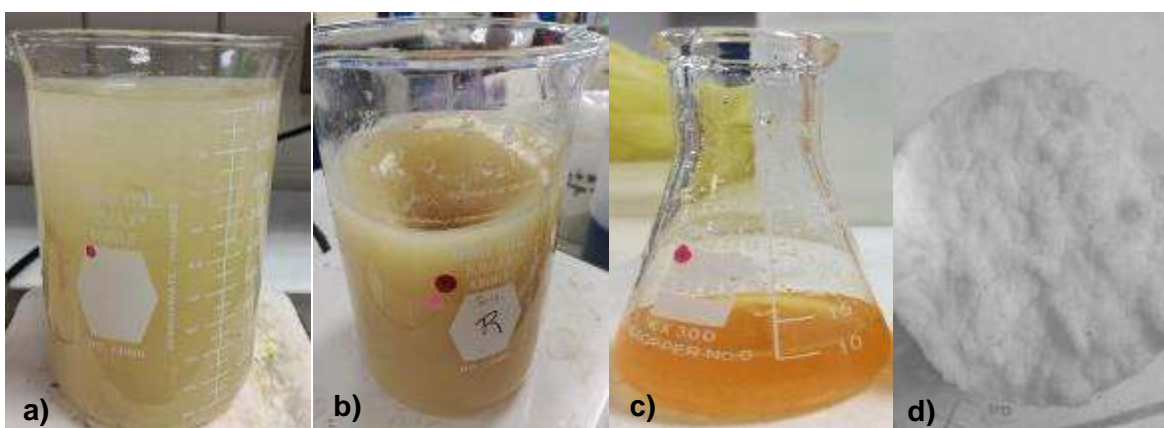


Figura 23. a) Coagulante de *Moringa* simple, b) Coagulante de *Moringa* deslipidizada, b) Coagulante de *Moringa*-Fe₂(SO₄)₃ y d) Nanofibras de celulosa

8.2 Análisis de la concentración de los colorantes en estudio

Con la finalidad de conocer las concentraciones de colorante en los diferentes tiempos de contacto y obtener los porcentajes de remoción en los ensayos de coagulación-floculación por medio de la espectrofotometría ultravioleta/visible, se prepararon estándares diluidos de 50, 100, 150, 200 y 250 mg/L a partir de una solución madre de 1000 mg/L de colorante Azul Directo 71 y Verde Básico 4. Con la medición de la absorbancia de dichos estándares se construyeron las respectivas curvas de calibración (Figura 24 y 25).

Para identificar la longitud de onda particular de cada colorante, a la cual debían llevarse a cabo las mediciones, se realizó un barrido en el espectrofotómetro UV/Vis, encontrando una absorbancia máxima a los 590 y 619 nm para el colorante Azul Directo 71 y Verde Básico 4 respectivamente. La absorbancia de las muestras

se convirtió en términos de concentración (mg/L) a partir de la ecuación de la recta (Ec. 4) de cada curva de calibración.

$$Y = mx + b \quad (4)$$

Donde:

Y: Absorbancia (A)

m: Pendiente de la recta

x: Concentración del colorante (mg/L)

b: Ordenada al origen

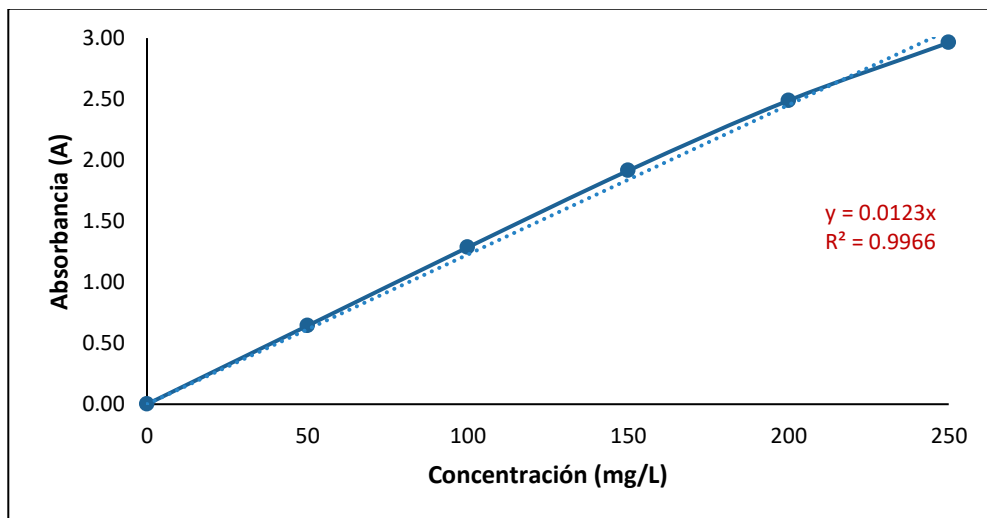


Figura 24. Curva de calibración del colorante Azul Directo 71 (AD71).

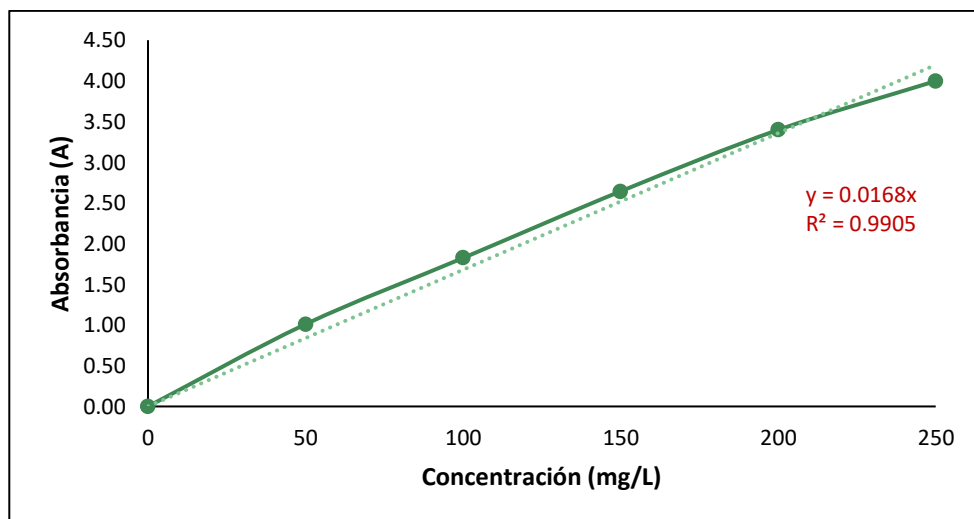


Figura 25. Curva de calibración del colorante Verde Básico 4 (VB4).

8.3 Ensayos de coagulación-floculación

En un primer ensayo para identificar el rango de dosis con mejores remociones y aplicarlo posteriormente en el diseño experimental, la concentración inicial de ambos colorantes fue de 100 mg/L en un volumen de solución de 200 mL, modificando la dosis de coagulante *Moringa*-Fe₂(SO₄)₃ con 2, 5, 10, 25, 50, 100, 150 y 200 mg/L. Tanto el colorante AD71 como el VB4 se evaluaron en un tiempo de contacto de 60 min. Una vez encontrada la dosis con la cual se obtuvo una mejor remoción en el ensayo preliminar (50 mg/L), ésta se replicó utilizando la misma dosis con distintos coagulantes (*Moringa* simple, *Moringa* deslipidizada y Fe₂(SO₄)₃) por sí sólo. Estos ensayos se realizaron por duplicado y se muestran los resultados de las dosis y tipos de coagulantes en las Figuras 26 y 27 respectivamente.

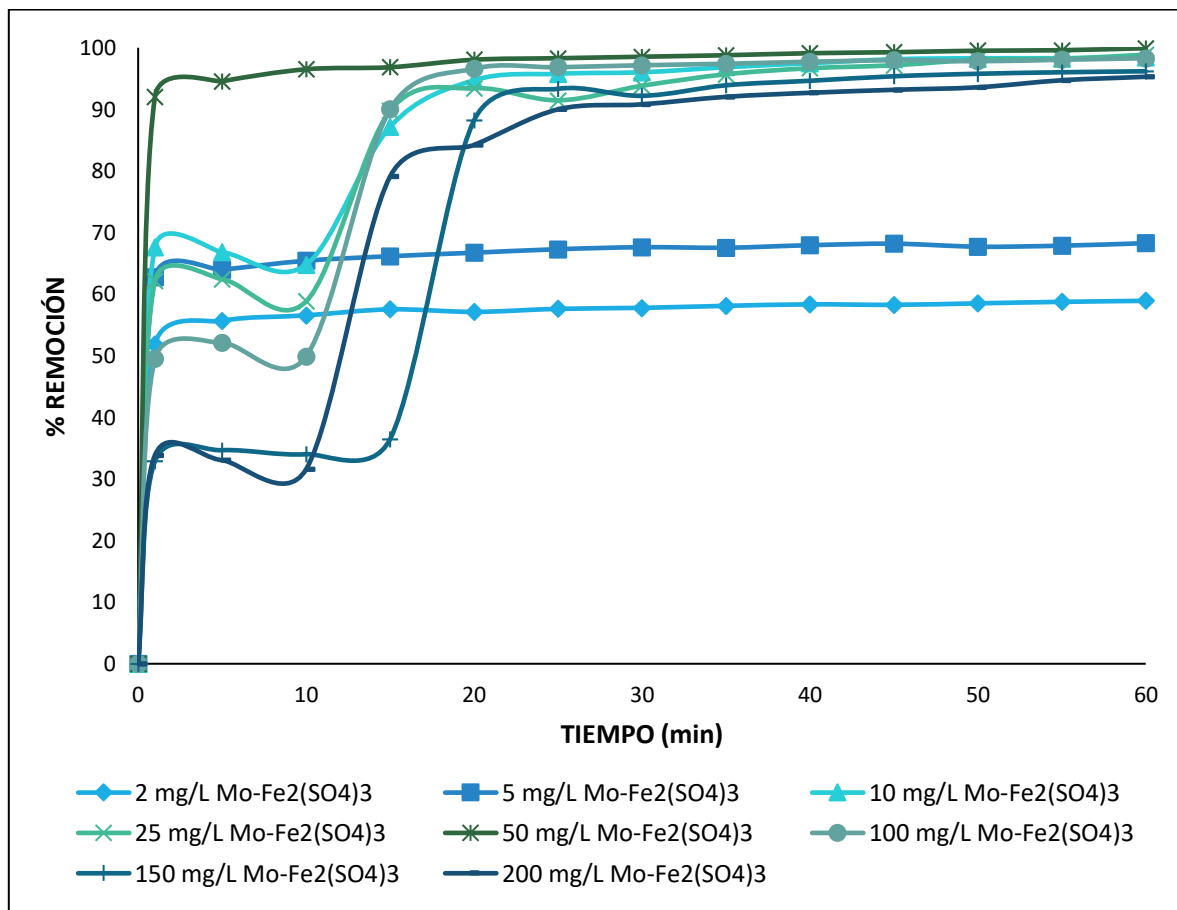


Figura 26. Cinética de remoción de AD71 a dosis variables de coagulante *Moringa*-Fe₂(SO₄)₃.

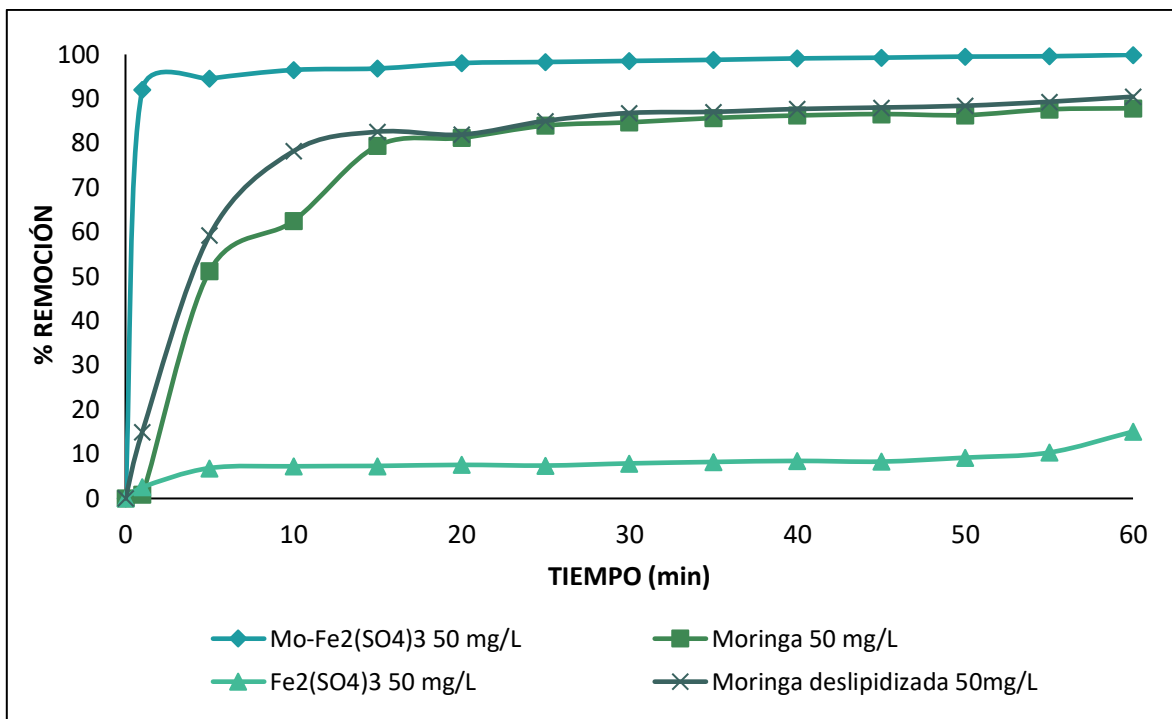


Figura 27. Cinética de remoción de AD71 con 4 tipos de coagulante:

La Figura 27 muestra cómo bajo la misma dosis administrada, la mezcla *Moringa*- Fe₂(SO₄)₃ logra una remoción más eficiente de 99.92%, comparado con un 87.88, 90.48 y 15.05% para *Moringa* simple, *Moringa* deslipidizada y Fe₂(SO₄)₃ respectivamente. Claramente se aprecia una remoción más rápida cuando se mezcla el coagulante natural y el químico, lo cual puede atribuirse a que la sal de hierro, que actúa como un electrolito en solución, además de aportar cargas positivas que desestabilizan y neutralizan los coloides negativos del colorante AD71, incrementa la solubilidad de la proteína por el “efecto salino”, modificando así las propiedades cinéticas de la disolución electrolítica y a su vez incrementando la actividad de los iones primarios que pueden provocar la ruptura de proteína-proteína, proteína-polisacárido u otras asociaciones existentes en la semilla de *Moringa* dejando más expuestas las proteínas catiónicas con efecto coagulante. Resulta importante señalar que el sulfato férrico a una dosis de 50 mg/L tiene un efecto insignificante sobre la actividad coagulante del colorante AD71.

En la figura 21 se aprecia el resultado final del proceso de tratamiento de 3 coagulantes. A pesar de que *Moringa*- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y *Moringa* simple no presentan una gran diferencia visual al término del ensayo, en la Figura 28b se pueden apreciar microflocúlos en suspensión que no lograron sedimentar, además, *Moringa*- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a una dosis de 50 mg/L presenta la formación de flóculos de mejor apariencia (Figura 29), mayor tamaño y densidad que en el resto de los experimentos y los lodos sedimentados también se caracterizaron por tener una mejor compactación y poca resuspensión comparado con el uso de *Moringa* simple.

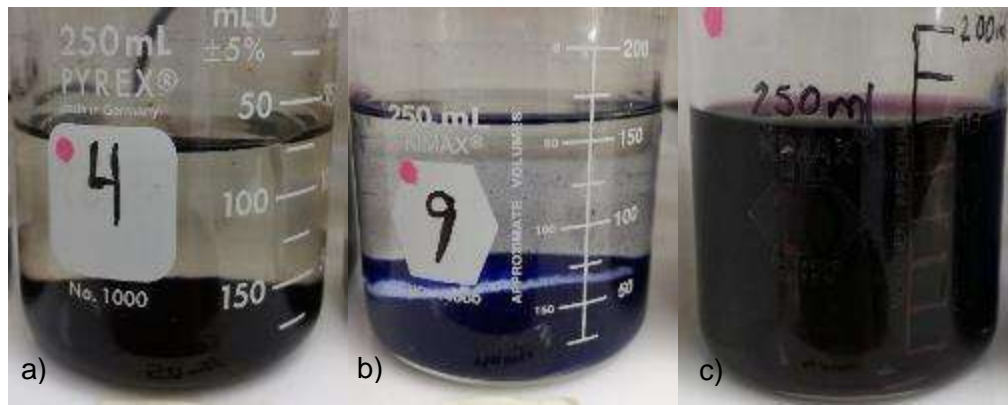


Figura 28. Aspecto de agua tratada con a) *Moringa*- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, b) *Moringa* simple y c) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a 50 mg/L.



Figura 29. Apariencia de los flóculos y sedimento con *Moringa*- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a 50 mg/L.

En la siguiente Figura (30), se puede observar la totalidad de tratamientos preliminares dados para el colorante AD71 en función de la dosis y tipo de coagulante, donde es posible notar, que las dosis de 10, 25 y 50 mg/L presentan resultados finales muy similares, aunque su cinética y equilibrio son distintos.

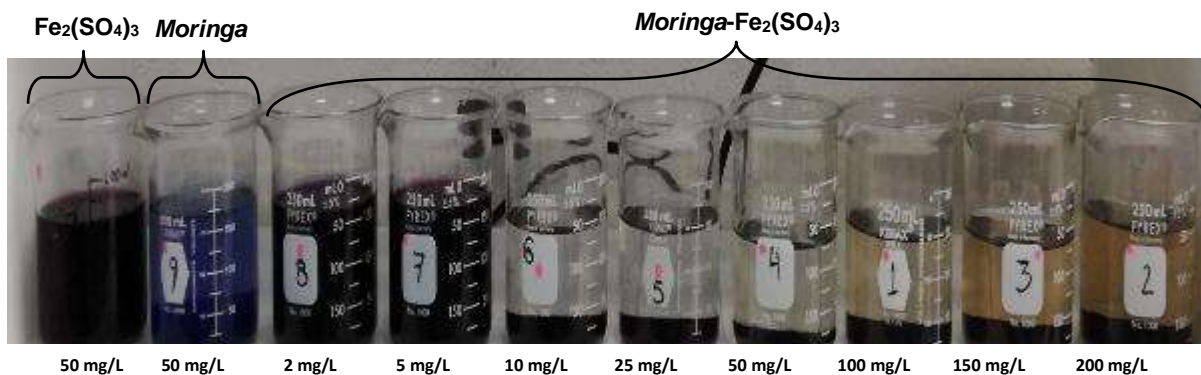


Figura 30. Remoción del colorante AD71 después del proceso de coagulación-floculación-sedimentación con diferentes dosis y tipos de coagulantes.

Otra prueba realizada para el colorante AD71 fue la variación en la concentración inicial de colorante, las cuales fueron de 50, 100, 150, 200 y 250 mg/L manteniendo una dosis de coagulante *Moringa-Fe₂(SO₄)₃* de 50 mg/L (Figura 31).

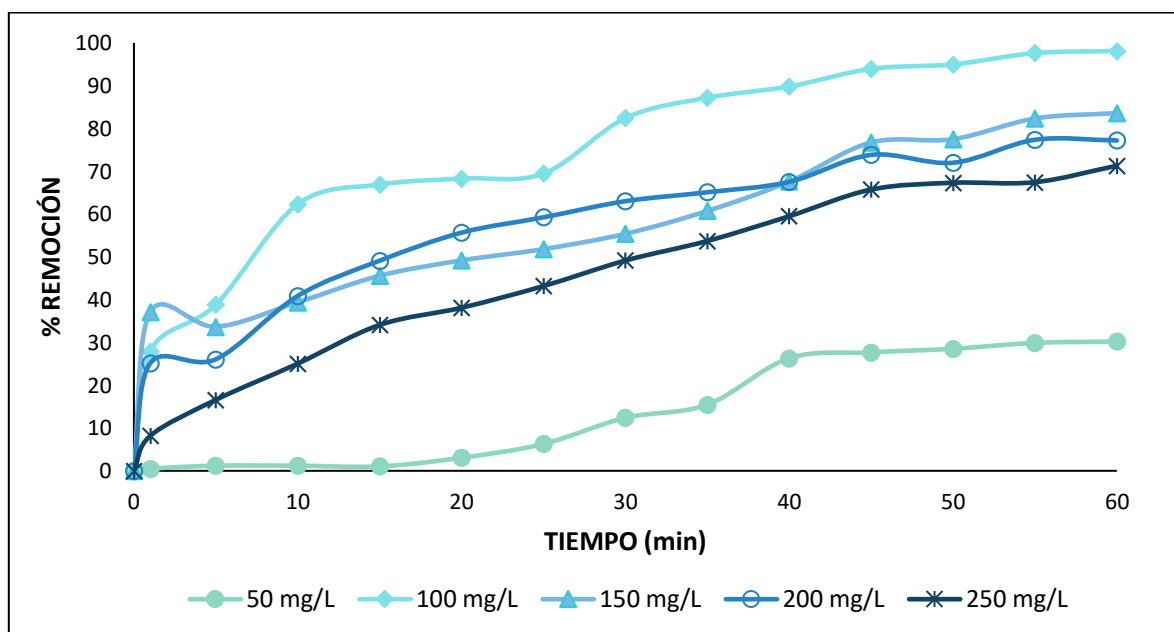


Figura 31. Cinética de remoción de AD71 a concentraciones de colorante variable

Los resultados muestran que la concentración de AD71 de 100 mg/L presenta una mejor remoción (99.92%), sin embargo, de acuerdo a lo reportado en la literatura, se esperarían mejores remociones de colorante a concentraciones mayores de este debido a que se reduce el espacio intermolecular e incrementa el movimiento browniano que facilitan la formación de flóculos, sin embargo, en los

ensayos realizados se observa que existe una posible resuspensión de partículas coloidales y los flóculos que se forman a concentraciones mayores a 200 mg/L son débiles y se rompen incluso con el mezclado lento.

En lo que se refiere al colorante catiónico VB4, se realizaron ensayos preliminares de dosis de coagulante *Moringa*-Fe₂(SO₄)₃ con un rango más pequeño (10, 25, 50 y 100 mg/L) tomando como referencia los resultados obtenidos en los ensayos del colorante AD71. Los resultados de los experimentos se muestran de forma gráfica en la Figura 32.

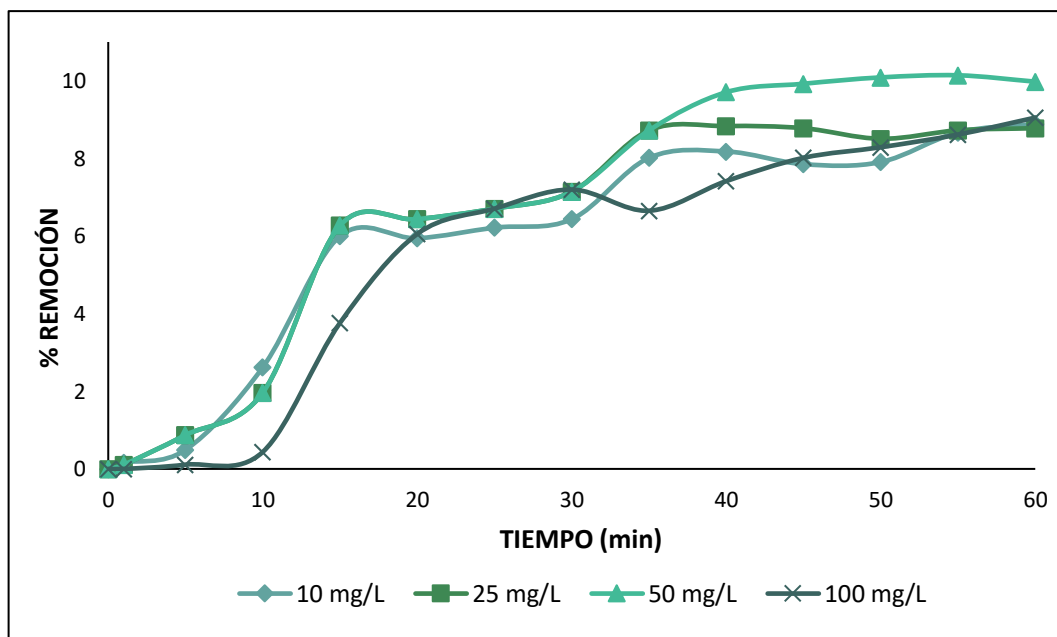


Figura 32. Cinética de remoción de VB4 a dosis de coagulante *Moringa*-Fe₂(SO₄)₃ variable

El colorante VB4 es un colorante altamente soluble e hidrófilo, que incluso se dificulta su remoción a nivel industrial con una gran variedad de métodos. Independientemente de la concentración inicial del colorante en los ensayos, este no alcanza una remoción mayor al 10%, esto se debe a que su neutralización de carga requiere la presencia de aniones, los cuales, aunque están presentes en los cotiledones de la semilla de *Moringa*, ya que se estima que aproximadamente 70% de las proteínas presentes en la semilla poseen carga neta positiva, y el resto corresponde a 25% negativa y 5% de elementos no iónicos, estos aniones resultan insuficientes para desestabilizar las partículas coloidales.

En referencia al pH, se realizaron pruebas para ambos colorantes bajo distintos valores con la finalidad de elegir los niveles de este factor en el análisis estadístico. La dosis de coagulante *Moringa*-Fe₂(SO₄)₃ y la concentración inicial de los colorantes se mantuvo constante en los ensayos de pH, 50 y 100 mg/L respectivamente. Los resultados se muestran en las Figuras 33 y 34.

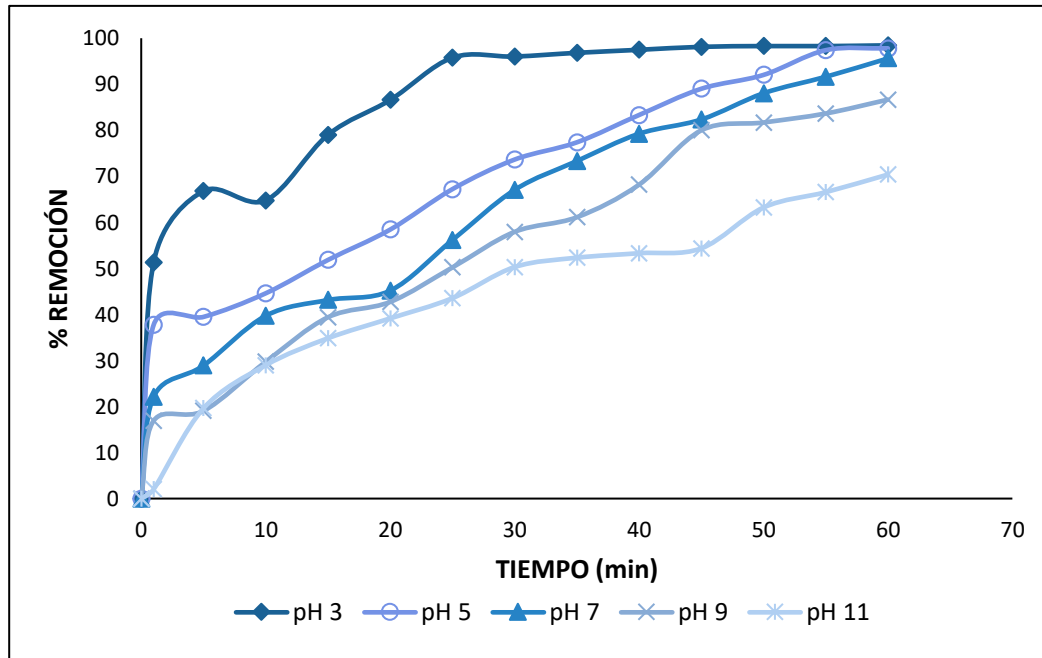


Figura 33. Cinética de remoción de AD71 a pH variable

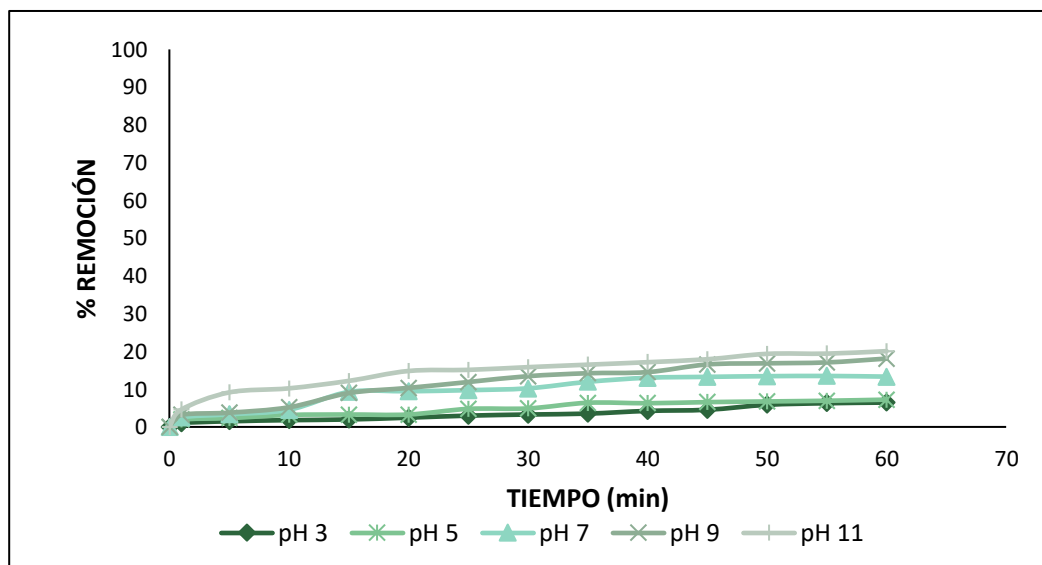


Figura 34. Cinética de remoción de VB4 a pH variable

Si bien los resultados parecen mostrar poca influencia del pH en la eficiencia de remoción de AD71 y VB4 comparado con lo determinante que este factor resulta cuando se utilizan coagulantes químicos como las sales de hierro y aluminio, sí existe una tendencia del colorante Azul Directo 71 para coagular y flocular de mejor manera en un medio ácido, así como el Verde Básico 4 en medio básico.

El rango de pH en el cual *Moringa*-Fe₂(SO₄)₃ puede coagular es amplio. En la Figura 33 se puede observar que con el valor más bajo de pH, de 3, se alcanza una mejor remoción (98.45%) y se llega al equilibrio en menor tiempo, sin embargo, es importante señalar que el colorante AD71 tiene un pH en solución cercano a 5, y en este valor así como en un pH neutro, el porcentaje de remoción es de 97.80 y 95.71% respectivamente, lo cual puede sugerir no acidificar el agua a tratar debido a que la remoción que se logra a pH neutro sigue siendo aceptable. En el otro extremo, un pH por arriba de 11 puede disminuir hasta en 30% la remoción de colorante, lo que puede atribuirse a la repulsión electrostática de las partículas coloidales, ya que a ese pH es probable que la proteína responsable de la coagulación tenga una carga neta negativa que no permita neutralizar las cargas del colorante AD71.

Por su parte, el colorante Verde Básico 4 no muestra una coagulación-floculación significativa a pesar de modificar las condiciones de pH, los flóculos que logran formarse son apenas perceptibles y no logran aglomerarse para sedimentar con mayor facilidad, sin embargo, el proceso se ve favorecido con el valor de pH más alto (11), alcanzando un porcentaje de remoción de 20.07% comparado con un 6.45% en el pH 3, 7.23% a pH 5, 13.32% a pH 7 y 18.10% a pH 9. Debido a que, en el rango de pH de 3 a 11 unidades, la superficie del coagulante modificado con Fe₂(SO₄)₃ está cargada positivamente, resulta complejo coagular y flocular un colorante catiónico como el VB4.

De manera general, de acuerdo con las referencias de la literatura y lo que se ha observado a lo largo de los distintos ensayos, se puede inferir que los mecanismos que predominan en la remoción, principalmente del colorante aniónico AD71, son la neutralización parcial de carga electrostática, y la adsorción y

formación de micropuentes. En el caso de la neutralización de carga, esta ocurre de manera parcial y no total, debido a que *Moringa oleifera*, además de ser considerada un polielectrolito, es también un polímero catiónico de cadena corta y de bajo peso molecular, por lo cual, desarrolla menos pérdida de carga cuando se encuentra en solución.

8.4 Pruebas de sedimentación

Las pruebas de sedimentación se llevaron a cabo únicamente para el colorante AD71, las tres pruebas (tipo de sedimentación, IVL y v_{sed}) que se detallan a continuación se realizaron con una dosis de coagulante *Moringa-Fe₂(SO₄)₃* de 50 mg/L, concentración inicial de colorante de 100 mg/L, pH de 5 y 1 g/L de NFC.

8.4.1 Tipo de sedimentación

La prueba de sedimentación para identificar el tipo de sedimentación dominante al utilizar el coagulante de *Moringa-Fe₂(SO₄)₃* y las NFC como floculante consistió en disponer en una probeta graduada de 1 L la muestra inmediatamente después del mezclado rápido y lento de la prueba de Jarras, y observar el proceso de sedimentación durante 60 min. Los resultados se muestran en la Figura 35.

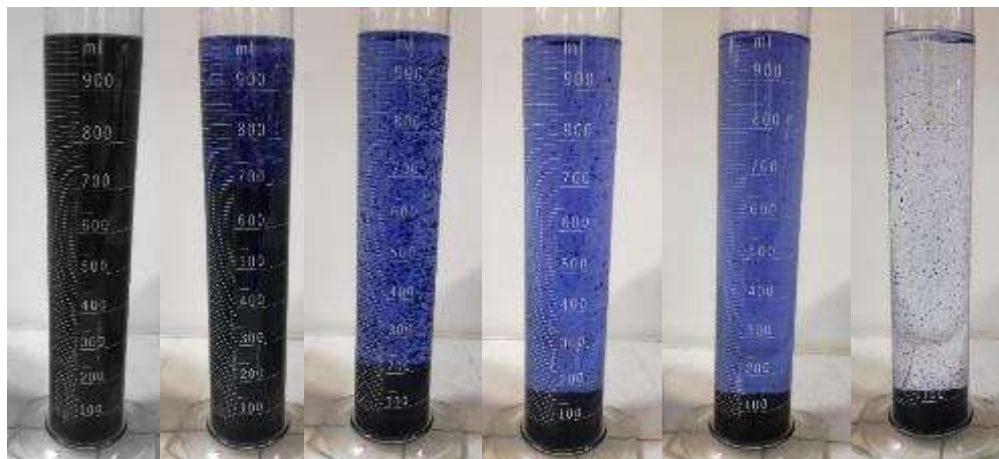


Figura 35. Prueba para determinación de tipo de sedimentación

Como es posible apreciar, se puede considerar que se lleva a cabo principalmente una sedimentación de partículas floculentas, puesto que desde los primeros 5 minutos del proceso, los coloides desestabilizados interaccionan entre sí para formar flóculos que a lo largo de la caída van cambiando su forma, tamaño y densidad. Además, se puede distinguir a partir de los 15 minutos una

sedimentación de tipo zonal o retardada, en la que, a pesar de tener un remanente de color AD71, existe una zona bien diferenciada de la masa sedimentada y el líquido sobrenadante.

8.4.2 Índice Volumétrico de Lodos (IVL)

Para determinar la influencia que tienen las NFC en la mejora del proceso, se midió el IVL de dos muestras, con 1 g/L de NFC y sin este floculante. La determinación se realizó mediante la cuantificación de los mililitros por litro sedimentados en el cono Imhoff en 30 minutos entre los gramos por litro de Sólidos Suspendedos Totales (SST) de las muestras calculados a partir del método gravimétrico que se basa en la retención de las partículas sólidas en un filtro de fibra de vidrio y el secado de los residuos a 105°C, representando el incremento en el peso del filtro la cantidad de sólidos suspendidos totales. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

TABLA 7. RESULTADOS DE LA PRUEBA PARA DETERMINACIÓN DE IVL				
Muestra		Sólidos Sedimentables (cono Imhoff)	Sólidos Suspendedos Totales (SST)	Índice Volumétrico de Lodos (IVL)
1	Con NFC (1 g/L)	60 mL/L	700 mg/L o 0.7 g/L	86 mL/g
2	Sin NFC	80 mL/L	700 mg/L o 0.7 g/L	114 mL/g



Figura 36. Prueba para determinación de Índice Volumétrico de Lodos

De acuerdo con los resultados obtenidos para el Índice Volumétrico de Lodos y de acuerdo con la escala de evaluación de este índice podemos decir que al utilizar NFC como floculante se tiene una “excelente sedimentabilidad”, en contraste con una “buena o aceptable sedimentabilidad” sin el uso de las nanofibras de celulosa.

8.4.3 Velocidad experimental de sedimentación

Una vez realizada la prueba de la velocidad experimental de sedimentación en una probeta graduada de 1 L, y graficados los valores de la altura (cm) con respecto al tiempo (min), se determinaron las líneas de tendencia correspondientes a una función lineal para obtener la ecuación de la recta, donde el valor de la pendiente corresponde al valor de la velocidad de sedimentación experimental en cm/min; siendo la velocidad de sedimentación para la muestra sin NFC de 1.36 cm/min y la muestra con 1 g/L de NFC de 1.52 cm/min.

Como se ha confirmado con el resto de las pruebas de sedimentación, el uso de NFC como floculante permite, de forma significativa, una mejor sedimentación de los flóculos debido a que las fibras de nanocelulosa logran unir a través de puentes y micropuentes los flóculos formados facilitando su descenso en un tiempo menor.

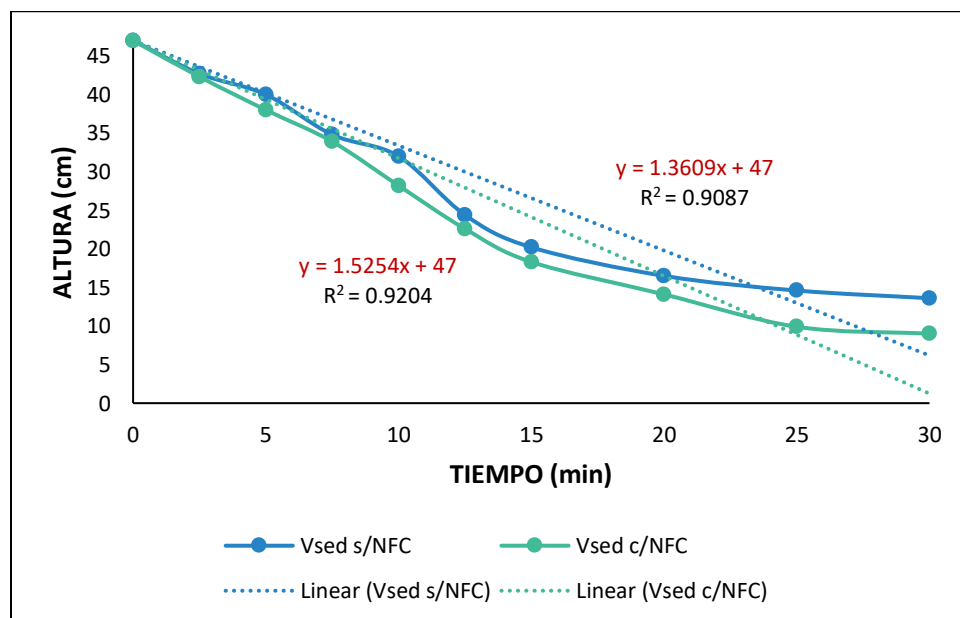


Figura 37. Velocidad experimental de sedimentación con y sin NFC

8.5 Evaluación de flóculos

Las dos pruebas desarrolladas para evaluar la calidad de los flóculos se realizaron bajo las mismas condiciones de dosis de coagulante, dosis de floculante, concentración inicial de colorante y pH que las pruebas de sedimentación previamente descritas.

8.5.1 Índice de Willcomb

Las características físicas de los flóculos formados con y sin el uso de NFC se evaluaron mediante los distintos valores del Índice de Willcomb, los resultados se muestran en la Figura 38. A la izquierda se observan los flóculos formados utilizando únicamente coagulante de *Moringa*- $Fe_2(SO_4)_3$, y a la derecha, la floculación con 1 g/L de NFC, ambas fotografías tomadas en un tiempo de sedimentación de 5 minutos.

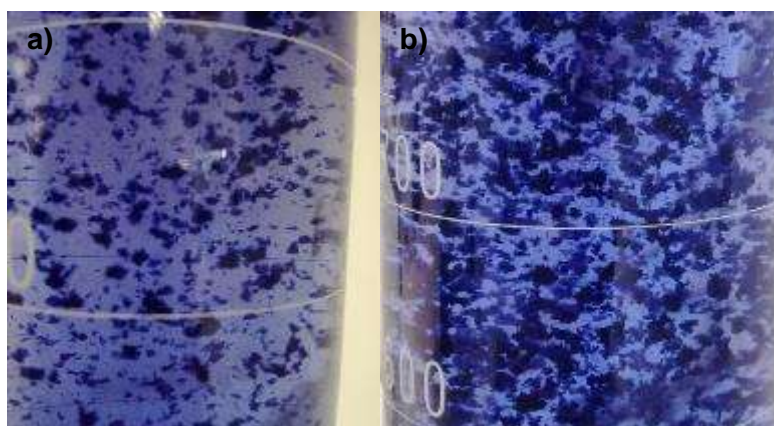


Figura 38. Prueba para determinación de Índice de Willcomb a) sin NFC y b) con NFC

TABLA 8. RESULTADOS DE LA PRUEBA PARA DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE WILLCOMB			
Muestra		Número de Índice de Willcomb	Descripción
1	Sin NFC	4 - 6	Disperso. Flóculo bien formado, pero uniformemente distribuido (sedimenta muy lento). Claro. Flóculo de tamaño relativamente grande, pero que precipita con lentitud.
2	Con NFC	8	Bueno. Flóculo que se deposita fácil, pero no completamente.

8.5.2 Densidad de la suspensión

La densidad de la suspensión con y sin NFC se determinó mediante el método del picnómetro siguiendo la metodología detallada en el punto 7.5.3.2. Los resultados se muestran a continuación.

TABLA 9. RESULTADOS DE LA PRUEBA DEL PICNÓMETRO PARA DENSIDAD	
PARÁMETRO	VALOR
$m_{\text{picnómetro}}$	17.6544 g
$m_{\text{picnómetro + agua}}$	27.5940 g
$m_{\text{picnómetro + líquido sin NFC}}$	28.0237 g
$m_{\text{picnómetro + líquido con NFC}}$	29.3214
ρ_{agua}	1 g/cm ³
$V_{\text{picnómetro}}$	9.9396 cm ³

$$\rho_{\text{liq sin NFC}} = \frac{m_{\text{picn+liq}} - m_{\text{picn}}}{V_{\text{picn}}} = \frac{28.0237\text{g} - 17.6544\text{g}}{9.9396\text{cm}^3} = 1.043 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$\rho_{\text{liq con NFC}} = \frac{m_{\text{picn+liq}} - m_{\text{picn}}}{V_{\text{picn}}} = \frac{29.7462\text{g} - 17.6544\text{g}}{9.9396\text{cm}^3} = 1.216 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

Como se puede notar en los resultados de la determinación de la densidad de la suspensión, esta incrementa considerablemente con el uso de NFC. Como quedó de manifiesto en la evaluación de los flóculos por el Índice de Willcomb, cuando se utiliza este floculante las características de los flóculos son mejores y se ve reflejado también en una mejor sedimentación. El incremento de la densidad con NFC además de explicar la mayor facilidad de los flóculos para interactuar, aglomerarse y sedimentar, también demuestra el por qué los sedimentos logran una mejor compactación al término del proceso como se muestra en la Figura 39.

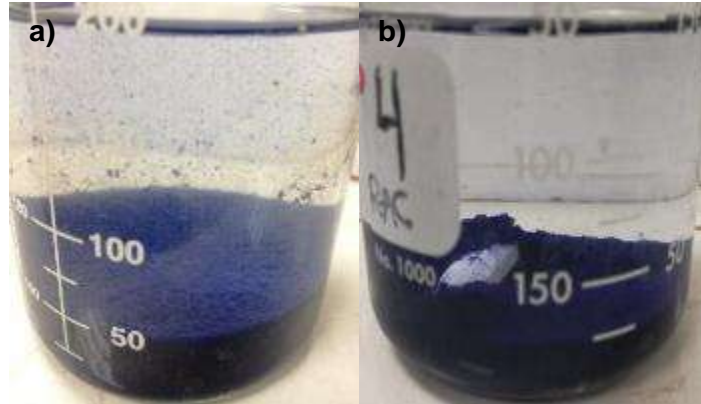


Figura 39. Sedimentos del proceso de coagulación-floculación
a) sin NFC y b) con NFC

8.6 Diseño experimental factorial completo 3^3

Se desarrolló el análisis estadístico para evaluar la influencia de los tres factores (dosis de coagulante, concentración inicial de colorante y pH) y sus tres niveles sobre la variable de respuesta (porcentaje de remoción) para AD71 y VB4. Para ambos colorantes se presenta el análisis de varianza (ANOVA) y las gráficas de efectos principales e interacciones. El diseño base es el siguiente.

TABLA 10. DISEÑO EXPERIMENTAL BASE	
Número de variables de repuesta: % Remoción AD71 o % Remoción VB4	1
Número de factores experimentales: - Dosis de coagulante - Concentración de colorante - pH	3
Número de niveles: - 10, 25 y 50 - 100, 150 y 200 - 3, 7 y 11	3
Número de tratamientos	27
Número de réplicas	2
Número de corridas	54
Grados de libertad para el error	35
Aleatorización	No

8.6.1 Diseño experimental para AD71

TABLA 11. MATRIZ DE DISEÑO RESUELTA PARA % REMOCIÓN DE AD71								
No. DE TRAT.	CODIFICADOS			DECODIFICADOS			% REMOCIÓN	
	A	B	C	Dosis coagulante	[Colorante]	pH	R1	R2
1	-1	-1	-1	10	100	3	25.5041	22.4785
2	-1	-1	0	10	100	7	23.4158	24.0987
3	-1	-1	1	10	100	11	13.5752	12.6323
4	-1	0	-1	10	150	3	38.9874	40.0187
5	-1	0	0	10	150	7	31.1493	29.0687
6	-1	0	1	10	150	11	29.5634	28.5463
7	-1	1	-1	10	200	3	49.5842	51.9872
8	-1	1	0	10	200	7	47.8552	48.6533
9	-1	1	1	10	200	11	41.2631	42.8732
10	0	-1	-1	25	100	3	58.7263	60.1795
11	0	-1	0	25	100	7	50.0453	49.1683
12	0	-1	1	25	100	11	42.5636	44.5967
13	0	0	-1	25	150	3	85.2651	86.9141
14	0	0	0	25	150	7	81.2535	83.6563
15	0	0	1	25	150	11	50.1286	52.6248
16	0	1	-1	25	200	3	83.6149	81.9463
17	0	1	0	25	200	7	76.4052	77.4532
18	0	1	1	25	200	11	53.2563	53.2563
19	1	-1	-1	50	100	3	61.2667	63.0024
20	1	-1	0	50	100	7	59.3563	59.6233
21	1	-1	1	50	100	11	56.5447	57.8451
22	1	0	-1	50	150	3	99.8430	99.0056
23	1	0	0	50	150	7	97.5631	98.1016
24	1	0	1	50	150	11	68.9014	66.9872
25	1	1	-1	50	200	3	94.5147	94.3645
26	1	1	0	50	200	7	91.0145	93.0506
27	1	1	1	50	200	11	88.8475	86.2631

Una vez realizas las corridas experimentales, se obtuvo el análisis de varianza utilizando la suma de cuadrados Tipo III, la cual cuantifica el incremento en la suma de cuadrados del error que ocurriría si cada efecto es eliminado del análisis, dado que todos los demás efectos permanecerían, además, determina la contribución marginal de cada efecto.

TABLA 12. ANÁLISIS DE VARIANZA PARA % REMOCIÓN DE AD71 SUMA DE CUADRADOS TIPO III					
Fuente	Suma de Cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A: Dosis coagulante	20219.5	2	10109.8	7595.66	0.0000
B: Concentración colorante	6979.9	2	3489.95	2622.06	0.0000
C: pH	2837.48	2	1418.74	1065.93	0.0000
INTERACCIONES					
AB	685.153	4	171.288	128.69	0.0000
AC	522.377	4	130.594	98.12	0.0000
BC	449.707	4	112.427	84.47	0.0000
ABC	579.447	8	72.4309	54.42	0.0000
RESIDUOS	35.9368	27	1.33099		
TOTAL (CORREGIDO)	32309.5	53			

*Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

S = 1.15369 R²= 99.89% R²(ajustado) = 99.78%

La tabla ANOVA, con un coeficiente de determinación (R² ajustado) de 99.78% muestra un buen ajuste del modelo a los datos. Descompone la variabilidad del % de remoción en contribuciones debidas a los tres factores, cada factor se mide eliminando los efectos de los demás. Los valores-P prueban la significancia de la dosis de coagulante, la concentración de colorante y el pH sobre la variable de respuesta. Debido a que los siete valores-P son menores que 0.05, estos factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el porcentaje de remoción con un 95.0% de nivel de confianza. Finalmente, la misma significancia tienen las interacciones dosis de coagulante-concentración de colorante, dosis de coagulante-pH, concentración de colorante-pH, y dosis de coagulante-concentración de colorante-pH.

Debido a que la tabla ANOVA no determina completamente cuáles son los efectos que tienen mayor influencia sobre la variable de respuesta, la Figura 40 presenta el gráfico de efectos principales, en la cual se observa que, de acuerdo con la media del % de remoción, a una mayor dosis de coagulante (50 mg/L) y concentración de colorante (200 mg/L) se tiene mayor efecto sobre el porcentaje de remoción del colorante AD71. Respecto al efecto del pH, el valor más ácido (3), presenta un efecto mayor de remoción, aunque el efecto es similar con un pH neutro. De esta gráfica también se puede deducir, por los datos de la media de % de remoción, que, de los tres factores, el más influyente en la variable de respuesta es la dosis de coagulante.

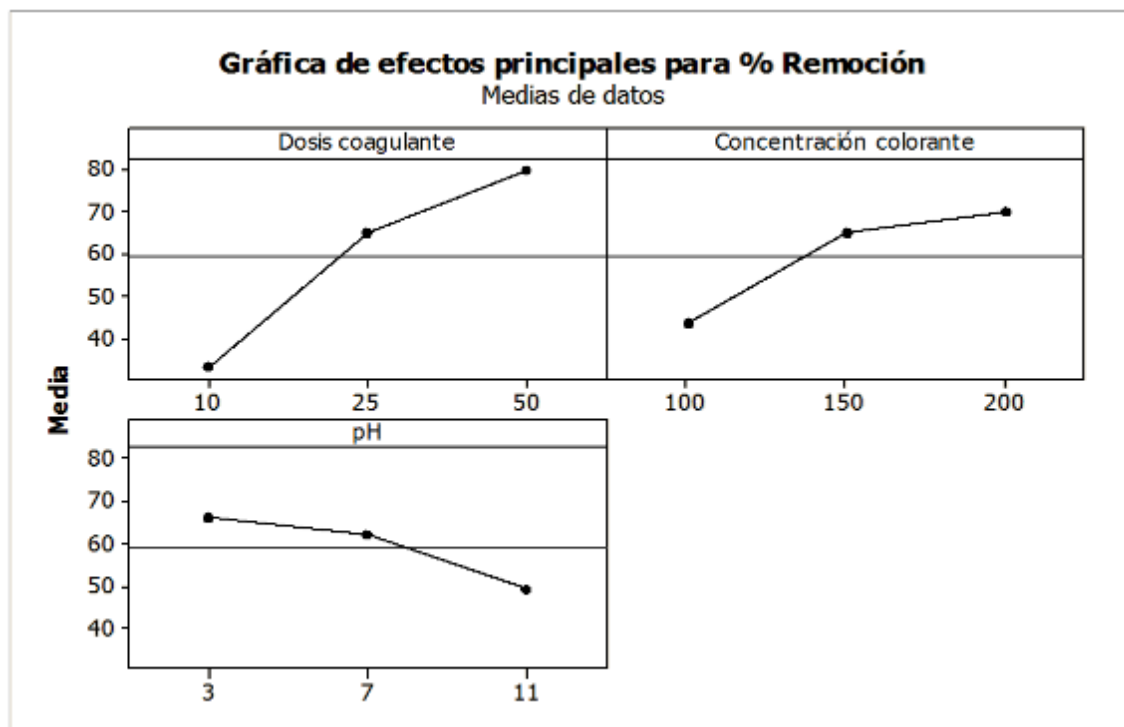


Figura 40. Gráfica de efectos principales para % remoción de AD71

En la Figura 41 se presentan las interacciones entre factores. Se puede apreciar que la combinación de la dosis de coagulante con la concentración de colorante (AB) produce un aumento en el porcentaje de remoción cuando la concentración de AD71 se incrementa del nivel bajo al nivel alto, obteniéndose el mejor tratamiento cuando la dosis de coagulante es de 50 mg/L. Cabe destacar que

la interacción entre estos dos factores es la que tiene mayor injerencia sobre el proceso de eliminación del colorante aniónico, esto se debe a que una solución con altas concentraciones de partículas coloidales y con una dosis óptima de coagulante, es más fácil de coagular y flocular por el incremento de las interacciones entre moléculas debidas al movimiento browniano. En la práctica, esta interacción puede verse favorecida debido a que las aguas residuales textiles, además de partículas de colorantes, llevan una gran cantidad de sólidos suspendidos y disueltos derivado de las sustancias utilizadas en los procesos de encolado, desencolado, lavado, blanqueamiento, mercerización y acabado.

Por otra parte, cuando se presenta la interacción de la concentración de colorante y el pH (BC), se observa que la eficiencia de remoción de colorante es muy similar en el nivel alto y medio de la concentración de colorante, sin embargo, el valor alto es ligeramente mejor. En los tres niveles del factor concentración de colorante, el pH tiene una interacción positiva cuando este se encuentra en su nivel más bajo, sin embargo, la interacción BC tiene un rango más amplio para que se pueda llevar a cabo una buena remoción y, por lo tanto, esta interacción es la que tiene un efecto menos significativo sobre la variable respuesta.

Finalmente, de la interacción de los factores dosis de coagulante-pH (AC) podemos decir que a medida que el primero se incrementa en un pH ácido, el porcentaje de respuesta también aumenta, esta interacción también es crucial en el proceso, pero en menor medida que la interacción AB, del mismo modo que en el caso anterior, el rango de pH sigue siendo amplio y conserva una respuesta similar con dosis de 50 mg/L de coagulante en valores de pH de 3 hasta 8. En este sentido, el pH que tiene el colorante AD71 en solución acuosa (cercano a 5) propicia una adecuada remoción del mismo, lo que podría implicar una desventaja para tratar efluentes provenientes de industrias textiles, ya que estos tienen valores promedio de pH de 9 a 10 unidades, y en medios básicos la eficiencia decrece, aunque no de manera drástica sí de forma significativa.

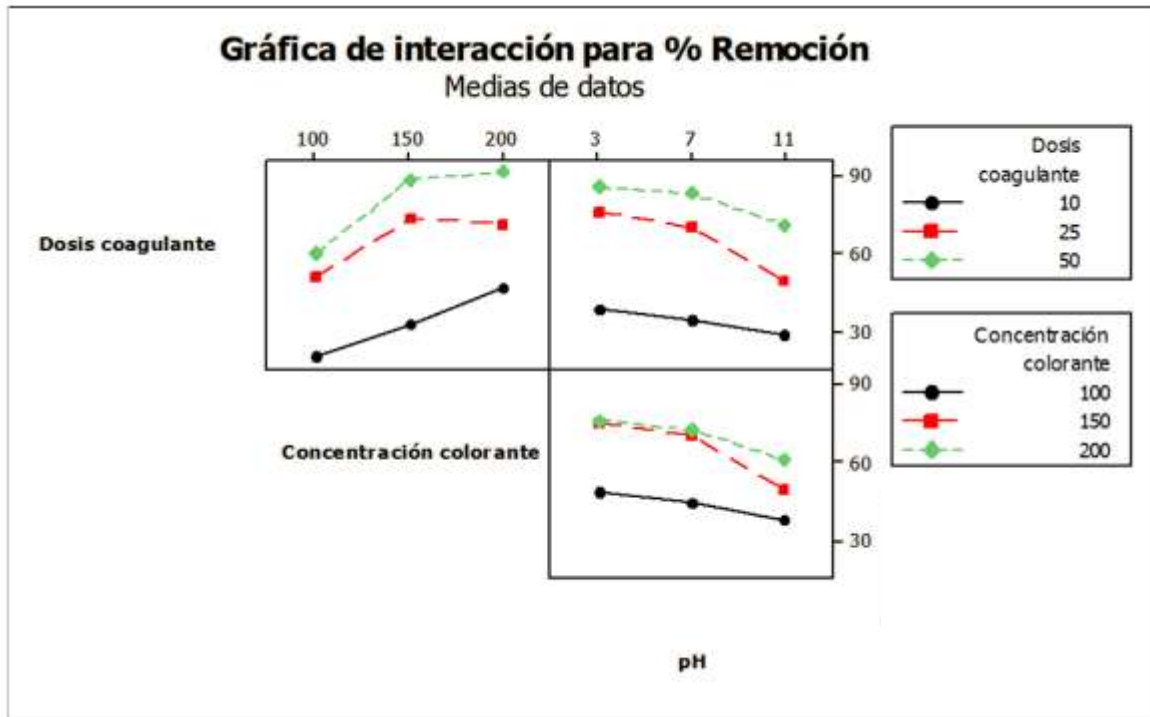


Figura 41. Gráfica de interacción para % remoción de AD71

8.6.2 Diseño experimental para VB4

TABLA 13. MATRIZ DE DISEÑO RESUELTA PARA % REMOCIÓN DE VB4								
No. DE TRAT.	CODIFICADOS			DECODIFICADOS			% REMOCIÓN	
	A	B	C	Dosis coagulante	[Colorante]	pH	R1	R2
1	-1	-1	-1	10	100	3	2.0532	2.8950
2	-1	-1	0	10	100	7	3.1207	3.2863
3	-1	-1	1	10	100	11	4.4520	4.2542
4	-1	0	-1	10	150	3	1.0916	1.8621
5	-1	0	0	10	150	7	2.0325	1.9875
6	-1	0	1	10	150	11	3.9781	4.2541
7	-1	1	-1	10	200	3	1.0563	1.4532
8	-1	1	0	10	200	7	2.0782	2.1021
9	-1	1	1	10	200	11	3.1364	3.4562
10	0	-1	-1	25	100	3	2.0563	2.3741
11	0	-1	0	25	100	7	3.0841	3.7852
12	0	-1	1	25	100	11	5.2626	5.9879

13	0	0	-1	25	150	3	4.1231	4.7454
14	0	0	0	25	150	7	4.3452	5.0175
15	0	0	1	25	150	11	5.2522	5.3687
16	0	1	-1	25	200	3	2.0693	1.9782
17	0	1	0	25	200	7	2.9823	3.4138
18	0	1	1	25	200	11	3.0452	3.6526
19	1	-1	-1	50	100	3	4.7891	5.2510
20	1	-1	0	50	100	7	5.0784	4.8744
21	1	-1	1	50	100	11	9.8621	10.5898
22	1	0	-1	50	150	3	6.1682	6.6874
23	1	0	0	50	150	7	6.9875	7.6636
24	1	0	1	50	150	11	7.2515	6.8924
25	1	1	-1	50	200	3	4.2123	3.7893
26	1	1	0	50	200	7	5.5123	6.7895
27	1	1	1	50	200	11	5.9720	6.0147

Para el caso del colorante VB4, el análisis de varianza tiene un coeficiente de determinación (R^2 ajustado) con un porcentaje de variabilidad de 96.54%, lo que significa que el modelo tiene un ajuste aceptable de los datos. Puesto que de igual manera que el diseño experimental para el AD71 se ha escogido la suma de cuadrados Tipo III (por omisión), la contribución de cada factor se midió eliminando los efectos de los demás factores. Los valores-P inferiores a 0.05 de la tabla ANOVA prueban la significancia estadística de los tres efectos principales, así como de tres de las cuatro interacciones existentes con un 95.0% de nivel de confianza.

Es la interacción AC (dosis de coagulante-pH), la única que con base en los resultados estadísticos obtenidos no tiene una influencia significativa sobre la variable de respuesta, la interacción de estos dos factores no determina un efecto positivo o negativo en el % de remoción y esto se pudo apreciar en los ensayos, ya que independientemente de la variación de pH (de 3 hasta 11), el colorante catiónico no logra coagular y sedimentar adecuadamente con ninguna de las dosis.

TABLA 14. ANÁLISIS DE VARIANZA PARA % REMOCIÓN DE VB4 SUMA DE CUADRADOS TIPO III					
Fuente	Suma de Cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A: Dosis coagulante	95.6145	2	47.8072	269.40	0.0000
B: Concentración colorante	13.6303	2	6.81515	38.40	0.0000
C: pH	31.1821	2	15.5911	87.86	0.0000
INTERACCIONES					
AB	4.20241	4	1.0506	5.92	0.0032
AC	1.20967	4	0.302417	1.70	0.1929
BC	8.97755	4	2.24439	12.65	0.0000
ABC	11.5176	8	1.4397	8.11	0.0001
RESIDUOS	3.19425	18	0.177458		
TOTAL (CORREGIDO)	185.625	44			

*Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

S = 0.387201 R². = 98.24% R² (ajustado) = 96.54%

La gráfica de efectos principales para % de remoción de VB4, muestra la influencia de los factores sobre la variable de respuesta en el orden que sigue: dosis de coagulante, pH y concentración de colorante.

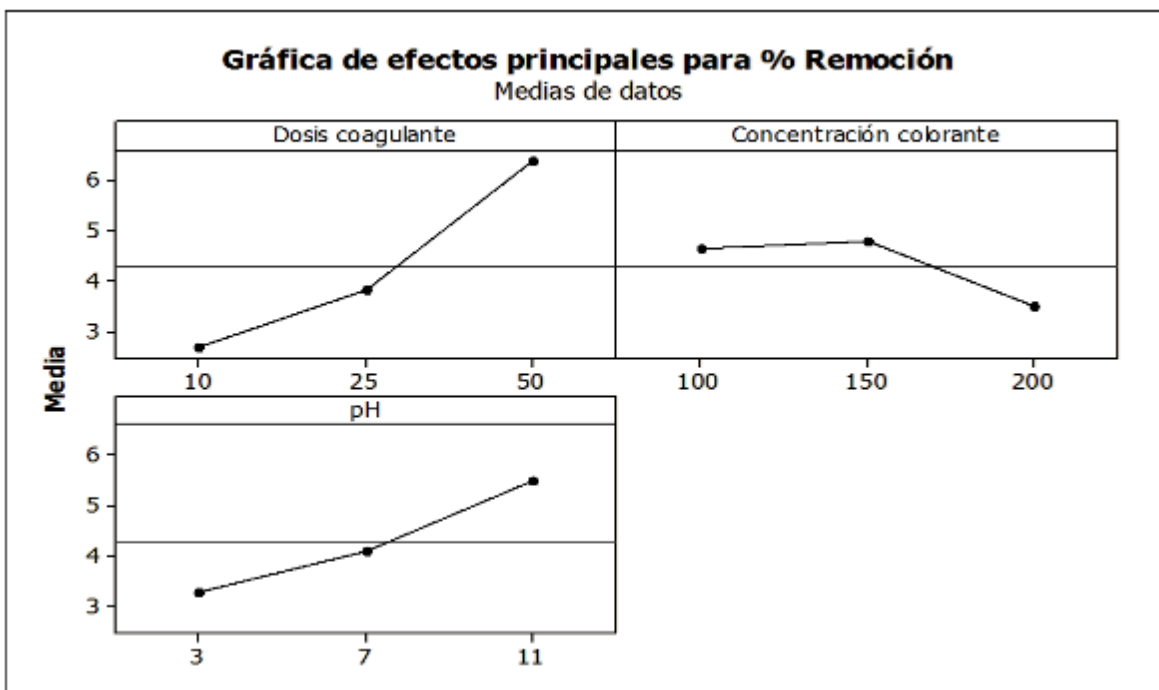


Figura 42. Gráfica de efectos principales para % remoción de VB4

En el caso del colorante catiónico, los niveles de los factores con mayor efecto presentan variaciones con respecto a los del colorante aniónico. Se puede observar en la Figura 42 que el nivel más alto de coagulante (50 mg/L) sigue siendo el que produce un mayor cambio en la variable de respuesta, sin embargo, para la concentración de colorante el nivel medio es el más significativo y el nivel más alto reduce de forma importante el efecto sobre el porcentaje de remoción, lo cual puede atribuirse a que bajo las condiciones de operación establecidas en los ensayos, el coagulante *Moringa*-Fe₂(SO₃)₄ conserva una carga neta positiva, que, aunado a la adición de coloides positivos propios del colorante VB4, propician una resuspensión de la poca cantidad de partículas desestabilizadas. Por su parte, los resultados experimentales y estadísticos confirman que el pH más adecuado para la remoción de VB4 son aquellos de la escala básica de pH, siendo el valor más alto (11) el de mayor efecto sobre el porcentaje de remoción.

Por último, se presenta en la Figura 43 la gráfica de interacciones para % de remoción de VB4. Se puede observar que para el caso de la interacción AB existe una interacción antagónica, para BC hay una reducida interacción entre los factores y sus niveles y en el caso de AC ocurre una interacción sinérgica.

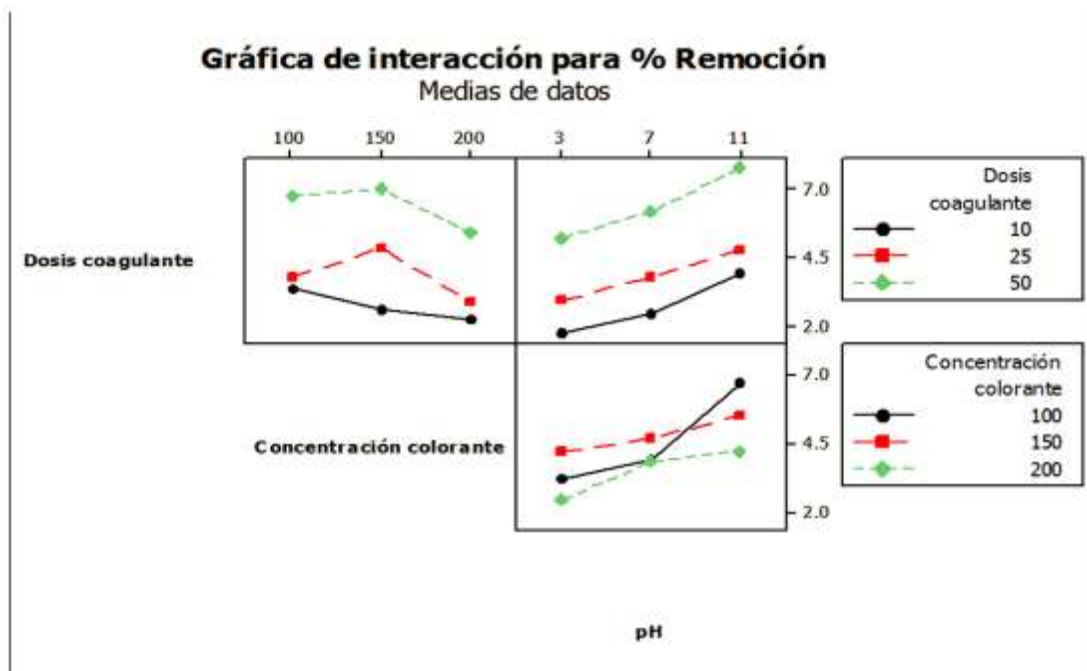


Figura 43. Gráfica de interacción para % remoción de VB4

Cuando se combinan los factores dosis de coagulante-concentración de colorante (AB), existe un aumento en el porcentaje de remoción si la concentración de colorante VB4 se encuentra en su nivel medio, ya que el nivel bajo y alto reducen el efecto positivo en la variable de respuesta cuando la dosis de coagulante es de 50 mg/L.

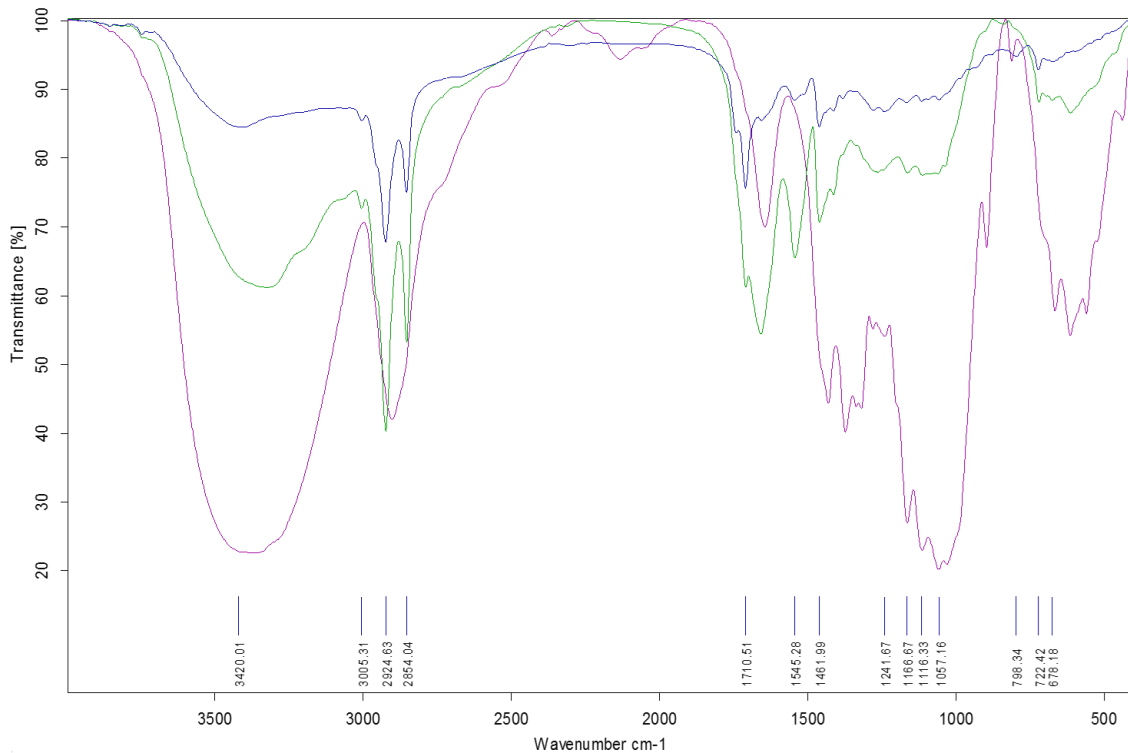
En cuanto a la interacción concentración de colorante-pH (BC) se refiere, se observa que una interacción del nivel bajo del factor B con el nivel alto del factor C producen un efecto positivo sobre el porcentaje de remoción, contrario a lo que podría explicarse si se observa de manera aislada la gráfica de efectos principales, esto explica por qué la disminución de cargas positivas propias del colorante VB4 permite alcanzar, aunque bajos porcentajes de remoción, mejores resultados sobre la variable respuesta que en otras condiciones.

La interacción producida por los factores dosis de coagulante-pH (AC) se muestra en la tabla ANOVA como la de menor significancia para el proceso, y de forma gráfica es posible notar lo mismo, ya que en el nivel bajo, medio y alto del factor A (dosis de coagulante) hay una respuesta proporcional, casi paralela con los tres niveles del factor C (pH). En este sentido, el valor alto de la dosis de coagulante (50 mg/L) con el valor alto del pH (11) propicia la mejor remoción del colorante Verde Básico 4.

A pesar de que casi la totalidad de factores y sus interacciones mostraron tener significancia estadística sobre el porcentaje de remoción del colorante catiónico, la eliminación de éste es complejo, principalmente porque en todo el rango de pH estudiado el extracto coagulante de *Moringa* modificado con $\text{Fe}_2(\text{SO}_3)_4$ posee una carga positiva que impide la neutralización de cargas electrostáticas del sistema coloidal, y aunque en los extremos ácidos y básicos de la escala de pH el potencial zeta logra reducirse debido a que la distancia entre la capa difusa y la capa de Stern disminuye y con ello las fuerzas de repulsión y la distancia entre coloides son menores, no es suficiente para lograr la coagulación de este tipo de colorante.

8.7 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR): Semilla de *Moringa*, NFC y sedimento.

Con la finalidad de conocer los grupos funcionales de la semilla de *Moringa*, las nanofibras de celulosa y las interacciones del coagulante y el colorante AD71 a través del sedimento resultante del proceso de coagulación-floculación, se llevó a cabo el análisis de Espectroscopia Infrarroja, los resultados se muestran en la Figura 44 y de forma individual en las figuras subsecuentes.



Nombre de la muestra	S Moringa	Forma	polvo	Ensayo	MIR_TR_UMSNH.XPM	17/05/2017
Nombre de la muestra	SedAD71	Forma	polvo	Ensayo	MIR_TR_UMSNH.XPM	17/05/2017
Nombre de la muestra	NFC	Forma	polvo	Ensayo	MIR_TR_UMSNH.XPM	17/05/2017

Figura 44. Espectros de infrarrojo para semilla de *Moringa*, NFC y sedimento AD71

- Espectro de infrarrojo de la semilla de *Moringa*.

En el espectro obtenido para la semilla de *Moringa* natural se observa que presenta perfiles similares con bandas características de materiales lignocelulósicos. La banda ubicada alrededor de 3420 cm^{-1} , se atribuye a las vibraciones de estiramiento de grupos hidroxilo (OH) presentes en proteínas,

ácidos grasos, carbohidratos (celulosa y hemicelulosa) y lignina, también se puede inferir una contribución en esta región de grupos amino (NH). Los picos a 2924 cm^{-1} y 2854 cm^{-1} se asignan al estiramiento simétrico y asimétrico respectivamente de grupos carboxilo (COOH) presentes en ácidos grasos. Se observa una intensa banda en 1710 cm^{-1} característica de las vibraciones del grupo carbonilo (C=O). En este caso, la banda a 1710 cm^{-1} puede estar asociada con los ácidos grasos y la banda a 1462 cm^{-1} con el grupo amida (CO-NH) en las proteínas.

Así mismo se destaca, alrededor de 1545 cm^{-1} una pequeña interacción la cual puede ser debida a estiramientos de enlaces C-N, esta banda confirma la presencia de proteína, la cual es responsable de la actividad coagulante en la semilla de *Moringa*. Los picos observados alrededor de 1166 , 1116 y 1057 cm^{-1} son debidos al estiramiento de enlaces C-O, las cuales son bandas características de celulosa y hemicelulosa. La banda a 1057 cm^{-1} también sugiere la presencia de lignina.

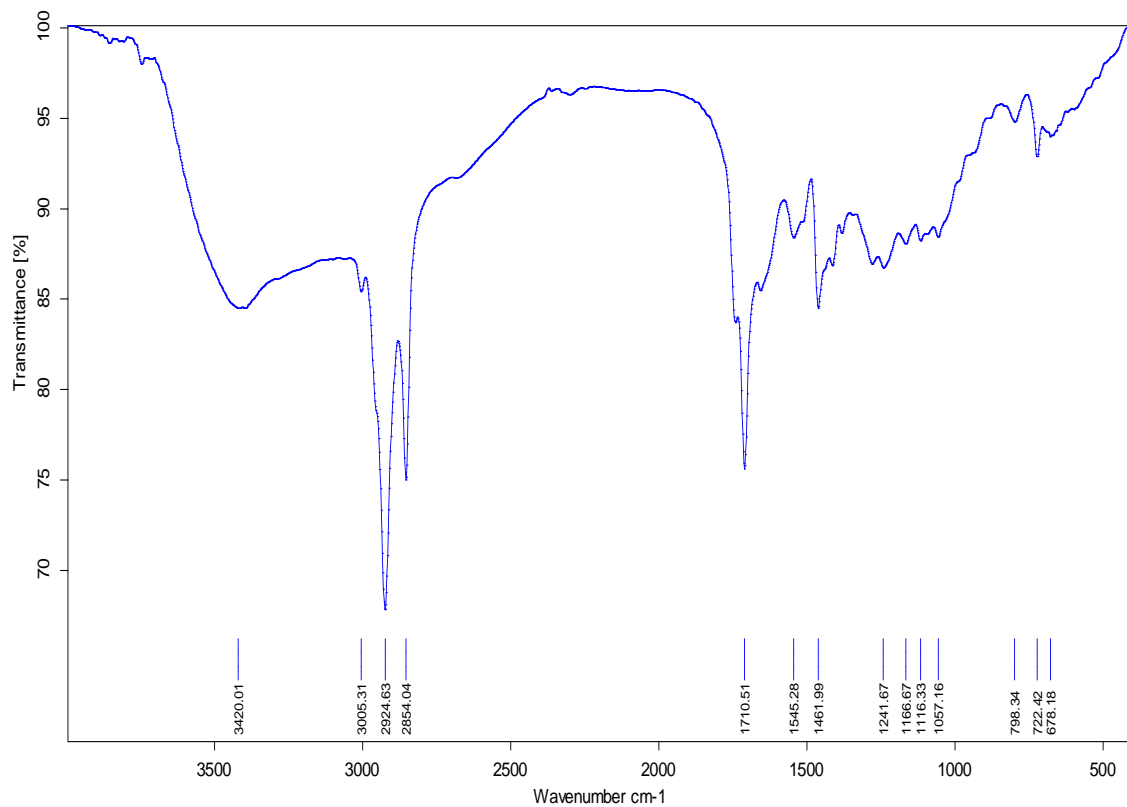


Figura 45. Espectro de infrarrojo para semilla de *Moringa*

- Espectro de infrarrojo de nanofibras de celulosa (NFC).

En el caso de las nanofibras de celulosa, la banda ancha e intensa que se presenta en 3380 cm^{-1} corresponde al estiramiento intramolecular O-H de la celulosa. En 2902 cm^{-1} se presenta un estiramiento del C-H en el grupo metilo (CH_3). La banda espectral en 1645 cm^{-1} corresponde a vibraciones del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) al igual que las bandas en el rango de $667 - 560\text{ cm}^{-1}$. Por tratarse de celulosa técnica comercial, previamente tratada químicamente para remover hemicelulosa y lignina se observa la ausencia de los picos característicos de estos elementos, los cuales deberían presentarse entre 1730 y 1750 cm^{-1} y 1500 y 1600 cm^{-1} respectivamente. Cabe destacar también que la intensidad de la banda situada alrededor de 1375 cm^{-1} es indicativa del grado de cristalinidad de la celulosa.

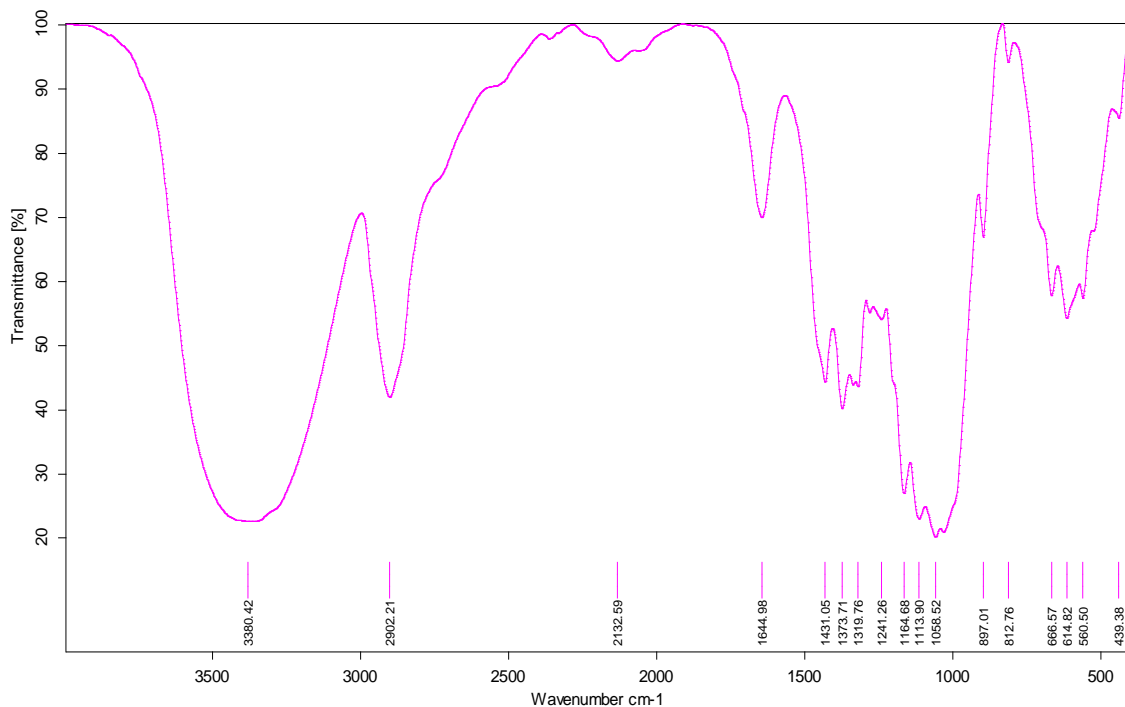


Figura 46. Espectro de infrarrojo para NFC

- Espectro de infrarrojo del sedimento.

El sedimento resultante del proceso de coagulación-floculación presentó un espectro muy similar al de la semilla de *Moringa* y las NFC, debido a que ambos materiales se utilizaron en dicho tratamiento, sin embargo, lo más destacable y la mayor variación se presenta con la aparición de la banda a 1658 cm^{-1} la cual es

característica del enlace azo (N=N) propio de los colorantes azoicos como el Azul Directo 71, la semejanza en la intensidad de los espectros de la semilla de *Moringa* y el sedimento puede indicar que el colorante AD71 tiende a quedar adsorbido en las partículas o formar micropuentes que se ven reflejados en los ensayos con la formación de flóculos.

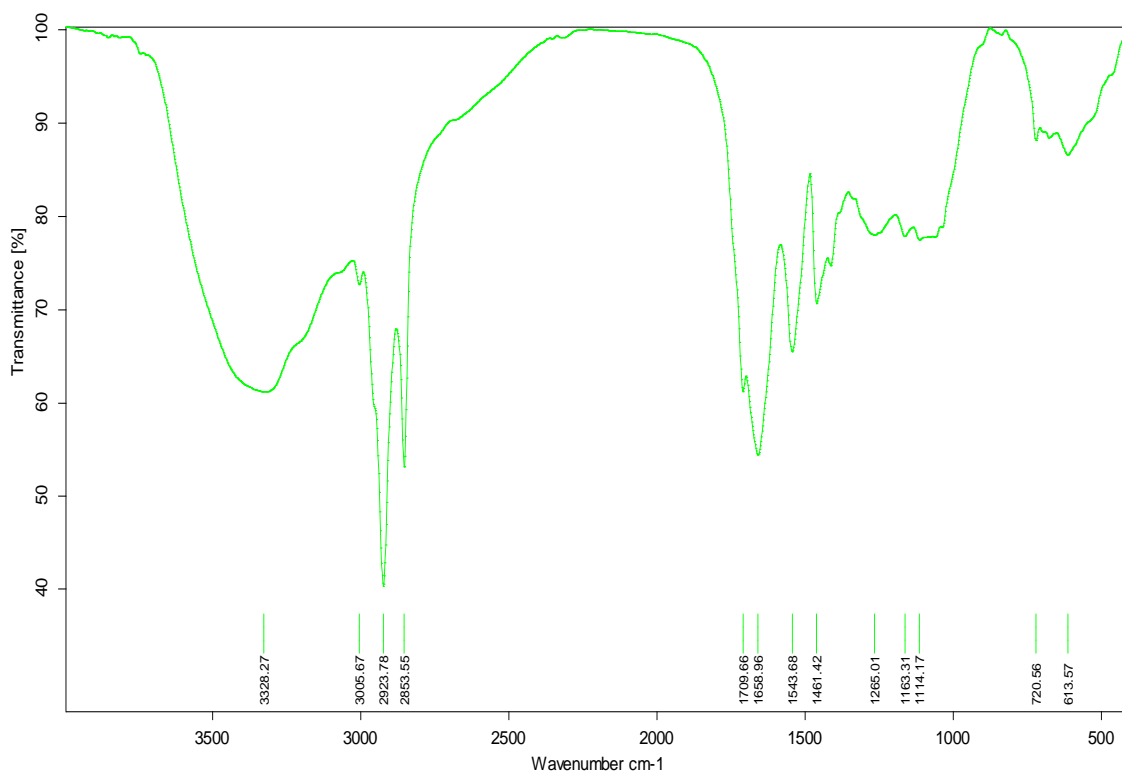


Figura 47. Espectro de infrarrojo para sedimento de AD71

8.8 Potencial zeta y punto isoeléctrico: Coagulante *Moringa-Fe₂(SO₄)₃* y NFC.

De acuerdo con la metodología descrita en el punto 7.4.2, se midió el potencial zeta del coagulante de *Moringa-Fe₂(SO₄)₃* y el floculante de nanofibras de celulosa en función de la variación de pH, aunque este también puede ser determinado con cambios en la concentración de un compuesto activo que modifique la atmósfera iónica de la solución u otros factores, sin embargo en la presente investigación se buscaba conocer el valor de pH en el cual el número de cargas positivas se iguala al número de cargas negativas que aportan los grupos ionizables de las muestras en estudio.

El equipo cuantificó la movilidad electroforética de las partículas, expresada en micrones/segundo por voltios/centímetros. El primer término, micrones por segundo, representa simplemente la velocidad, mientras que el segundo, voltios por centímetro, y es una expresión de la fuerza eléctrica del campo. El potencial zeta se calculó entonces a partir de las medidas de la movilidad electroforética en función del pH y el punto isoeléctrico se obtuvo a partir de la misma grafica generada.

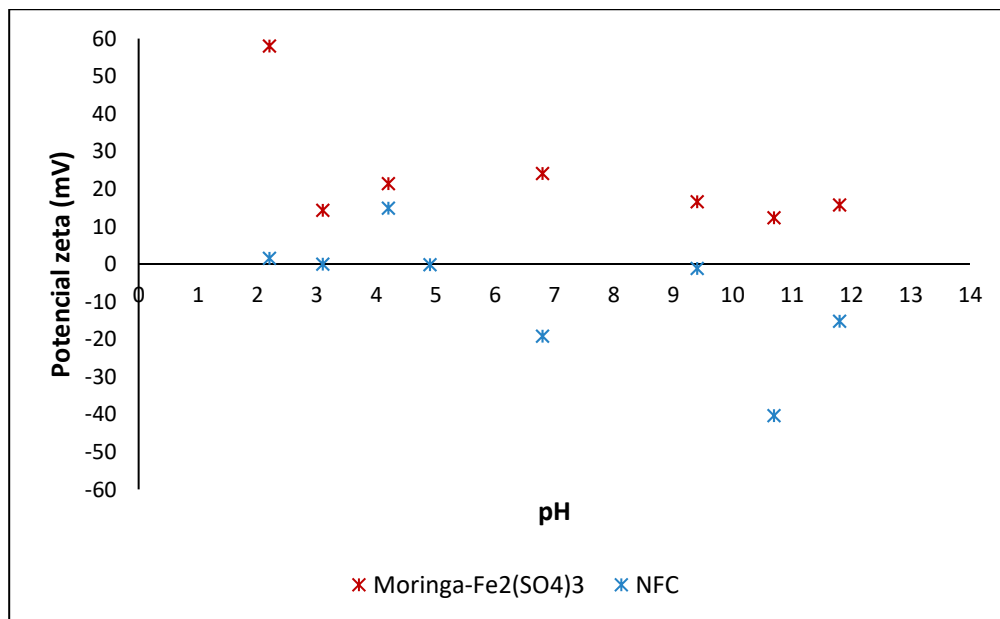


Figura 48. Potencial zeta para *Moringa-Fe₂(SO₄)₃* y NFC

Los resultados del potencial zeta para cada muestra se muestran en la Figura 48, donde se observa que el coagulante *Moringa-Fe₂(SO₄)₃* tiene únicamente valores de PZ positivos, lo cual indica que en el rango de pH de 2 a 12 el coagulante tiene una carga positiva en su superficie, sin embargo, como el potencial zeta es una medida de la estabilidad de una partícula y puede indicar el potencial que se requiere para penetrar la capa de iones circundante en un coloide para desestabilizarlo, podemos decir que a valores de pH de 3 y 11 el PZ zeta presenta los valores más bajos o cercanos a cero, lo que explica que a estos valores se facilite el proceso de coagulación. Cabe destacar que, como se señaló en los antecedentes de esta investigación, se han reportado valores de punto isoeléctrico para semilla de *Moringa* natural a valores de pH de entre 9 y 10 y por debajo de

estos la proteína con propiedades coagulantes posee una carga neta positiva que facilita la coagulación de sistemas coloidales con carga predominantemente negativa, es posible que la modificación con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ haya extendido el rango de pH en el cual el coagulante se encuentra cargado positivamente, favoreciendo lo anterior una remoción eficiente del colorante aniónico AD71.

Por su parte, el floculante de NFC, presentó un comportamiento irregular y muy distinto al coagulante, puesto que éste muestra dos valores de pH a los cuales el potencial zeta es igual a cero: a pH 3 y 5, aunque existen otros valores de PZ, principalmente negativos, muy reducidos y cercanos a cero. La celulosa es considerada un biofloculante aniónico que posee una gran facilidad para interactuar con iones en solución, las referencias que se tienen de su uso como floculante confirman, como en el presente estudio, una buena sinergia cuando se utilizan en conjunto con coagulantes catiónicos como es *Moringa*- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ya que después de la neutralización de carga, la celulosa con su cadena principal cargada negativamente debido a los grupos carboxilo e hidroxilo, permite que las moléculas de polímero se extiendan en solución y produzcan puentes para promover la unión de los flóculos.

8.9 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB): Semilla de *Moringa*, NFC y sedimento.

La semilla de *Moringa* natural, las nanofibras de celulosa y el sedimento resultante del proceso de coagulación-floculación fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido, las micrografías correspondientes se muestran en la Figura 49, teniendo en la Figura 49a la semilla de *Moringa* x100 y x1000, Figura 49b NFC x300 y x10000 y Figura 49c sedimento x100 y x1000.

En las micrografías de la semilla de *Moringa* se pueden apreciar estructuras amorfas que tienden a aglomerarse en esferas irregulares con superficies rugosas y diámetros variables. La semilla de *Moringa* en su estado natural presenta esta morfología y destaca su superficie porosa propicia para procesos de adsorción

(Reddy *et al.*, 2011). Por su parte, las nanofibras de celulosa presentan una forma de hebras con tamaños y formas similares, cada microfibrilla tiene un diámetro aproximado de 8 a 12 μm y la superficie de estas se muestra mayoritariamente lisa, cabe señalar que algunas fibras muestran estructuras helicoidales, las cuales pueden favorecer su desempeño como floculantes al arrastrar y entrelazar los flóculos formados. Las dimensiones de estas fibras de celulosa no alcanzan escalas nanométricas probablemente por la falta de un tratamiento químico más agresivo que permita la completa despolimerización de la celulosa. Finalmente, en la Figura 49c, correspondiente a los sedimentos del proceso de tratamiento, pueden apreciarse partículas aglomeradas (flóculos conteniendo moléculas de colorante, residuos de semilla de *Moringa* y sulfato férrico) adheridas a las fibras de celulosa. En las micrografías es posible ver cómo las fibras individuales logran agruparse y mantenerse unidas entre sí, lo que en los experimentos se ve reflejado como un mejor proceso de formación de flóculos, sedimentación y compactación de éstos cuando se utilizan las nanofibras de celulosa.

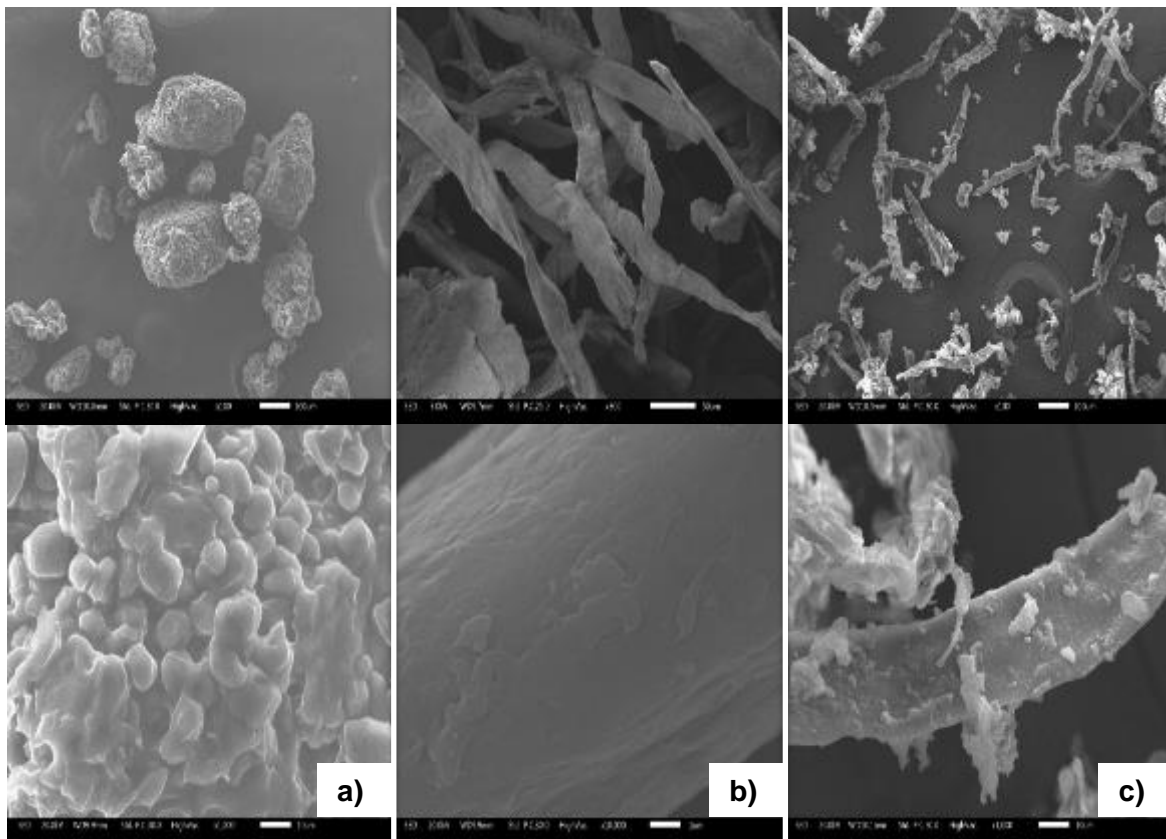


Figura 49. Micrografías a) Semilla de *Moringa*, b) NFC y c) sedimento AD71

Con la finalidad de conocer con más detalle la composición de los sedimentos y comprobar que las masas adheridas a las fibras de celulosa eran los flóculos formados durante el proceso se llevó a cabo un microanálisis por espectroscopía de dispersión rayos X (EDS), para ello se realizó el mapeo elemental en dos zonas de la muestra de sedimento, la primera de ellas se muestra a continuación en la Figura 50.

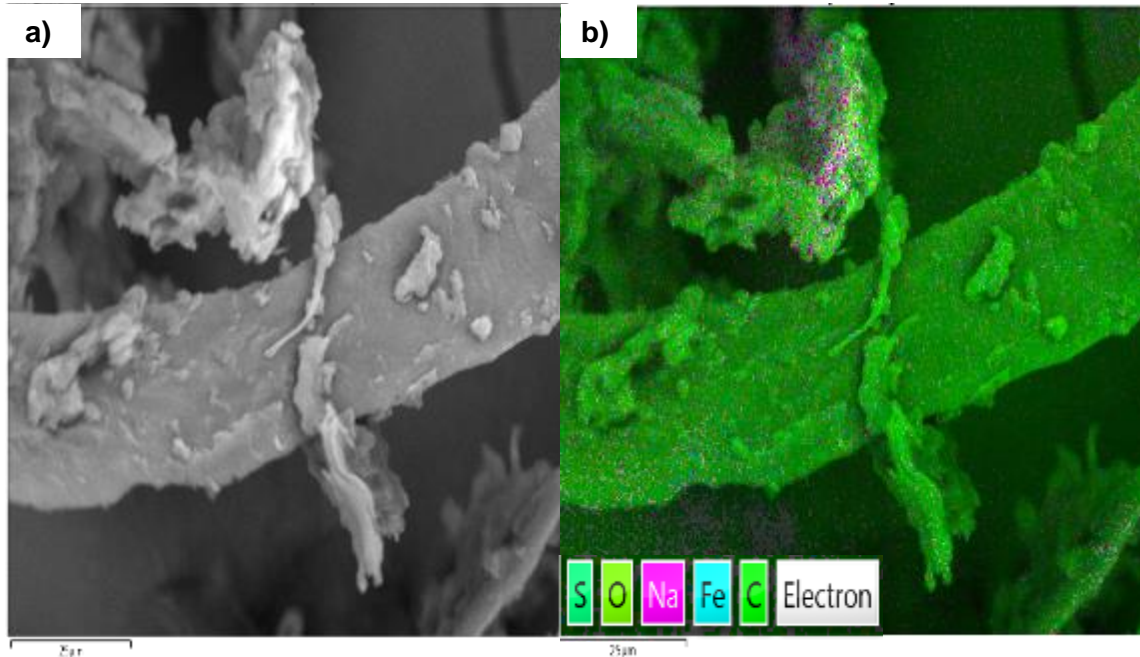


Figura 50. Microanálisis elemental del sedimento de AD71 (zona 1)

En la Figura 50a se puede observar la imagen a partir de la cual se hizo el análisis EDS, y en la Figura 50b el mapeo elemental realizado sobre dicha imagen, donde es posible apreciar la presencia de carbono, oxígeno, sodio, hierro y azufre. Las microfibrillas de celulosa muestran la composición predominante de carbono, incluso es este el elemento en mayor abundancia en la muestra, seguido por el oxígeno, y en la zona donde se aprecia lo que podría ser un flóculo se notan acumulaciones de sodio y azufre, elementos importantes en la estructura del colorante AD71, además y en menor medida el hierro proveniente del extracto coagulante. En la Figura 51 puede observarse de manera esquemática la proporción de los elementos principales de la muestra en la zona analizada, seguido de un gráfico (Figura 52) que muestra los porcentajes de cada uno de los elementos. En

el caso de la primera zona del microanálisis de la muestra de sedimento, esta contiene 69.2% en peso de carbono (C), 29.0% de oxígeno (O), 1.5% de sodio (Na) y 0.3% de hierro (Fe).

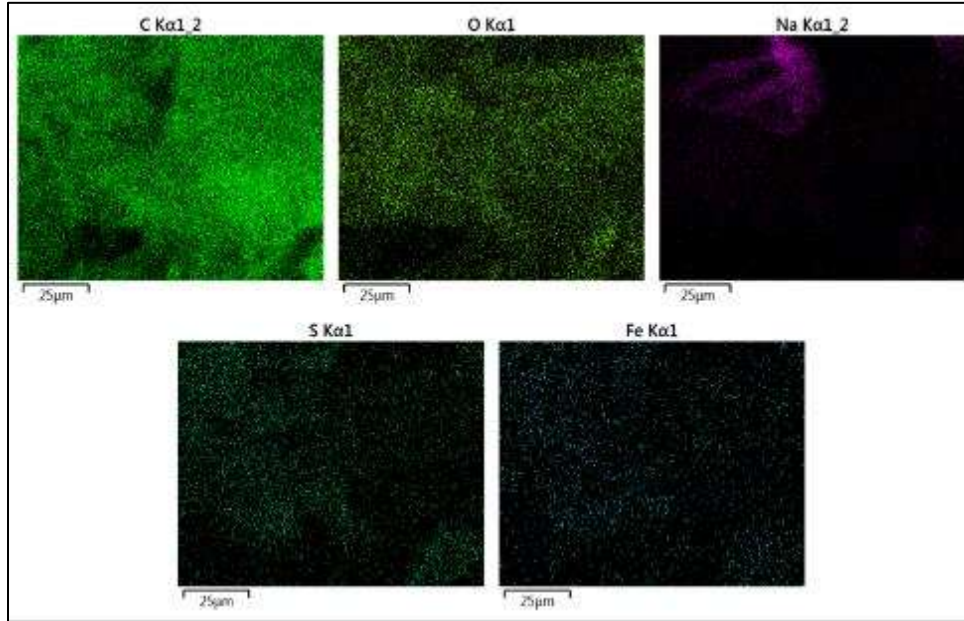


Figura 51. Distribución de los elementos en el análisis EDS para sedimento AD71 (zona 1)

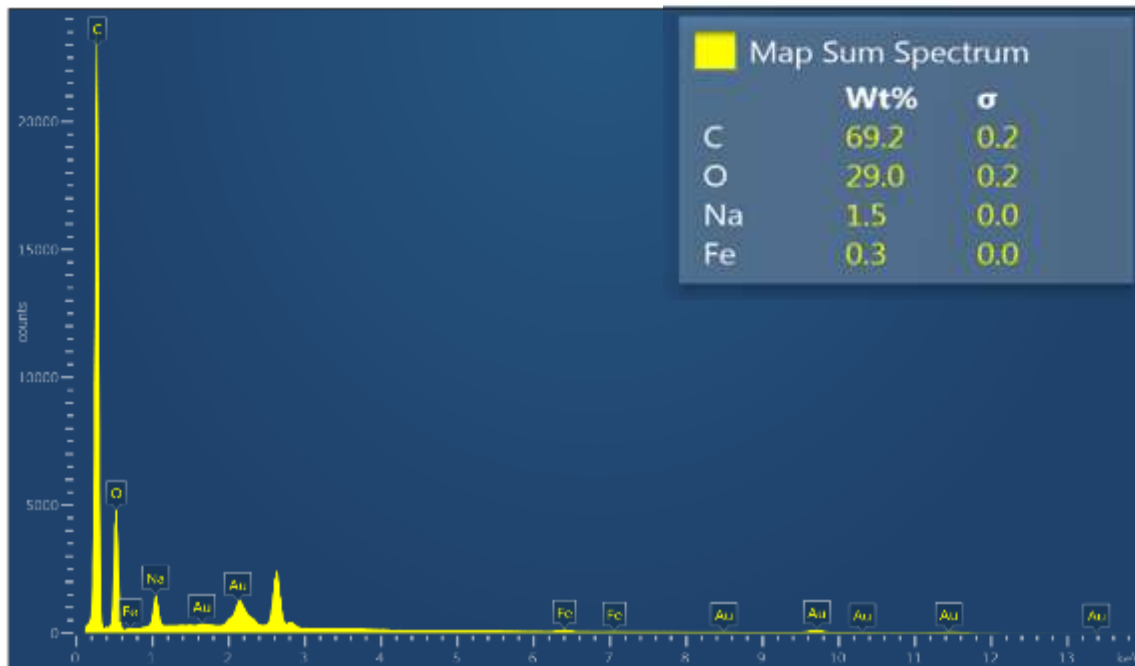


Figura 52. Gráfica de la composición del mapeo elemental para sedimento AD71 (zona 1)

Por su parte, el mapeo elemental en la segunda zona caracterizada de la muestra mostró un microanálisis similar, sin embargo, se encontraron otros elementos de gran importancia en la estructura del colorante azoico Azul Directo 71, como son el azufre, perteneciente a los grupos sulfonato y el nitrógeno propio de los enlaces azo (N=N) característicos de este tipo de colorantes. Lo anterior garantiza que las partículas adheridas a las NFC son flóculos de colorante AD71 con residuos de *Moringa* y $Fe_2(SO_4)_3$. El porcentaje en peso para cada elemento en esta zona de mapeo es carbono (C) 60.9%, oxígeno (O) 32.6%, nitrógeno (N) 4.2%, sodio (Na) 1.6%, hierro (Fe) 0.3%, azufre (S) 0.3% y fósforo (P) 0.1%.

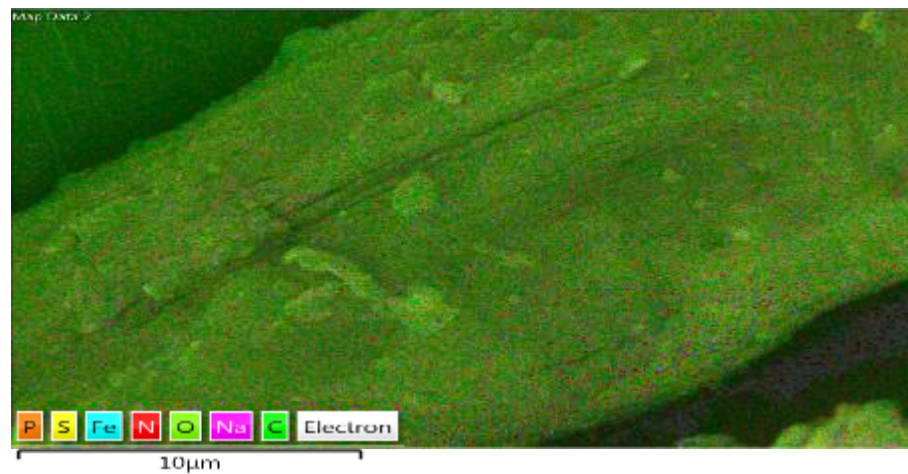


Figura. 53 Microanálisis elemental del sedimento AD71 (zona 2)

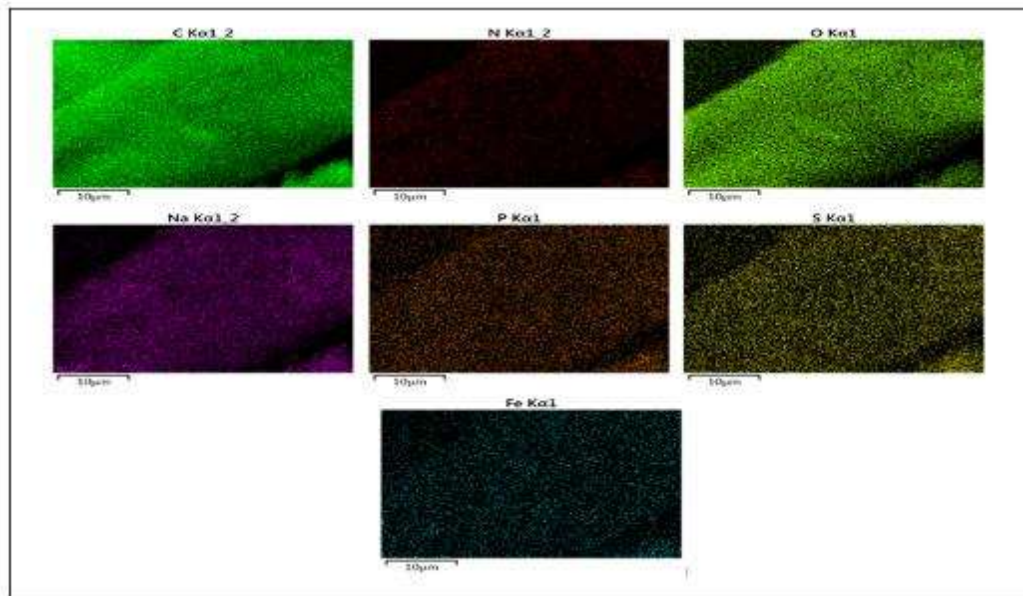


Figura 54. Distribución de los elementos en el análisis EDS para sedimento AD71 (zona 2)

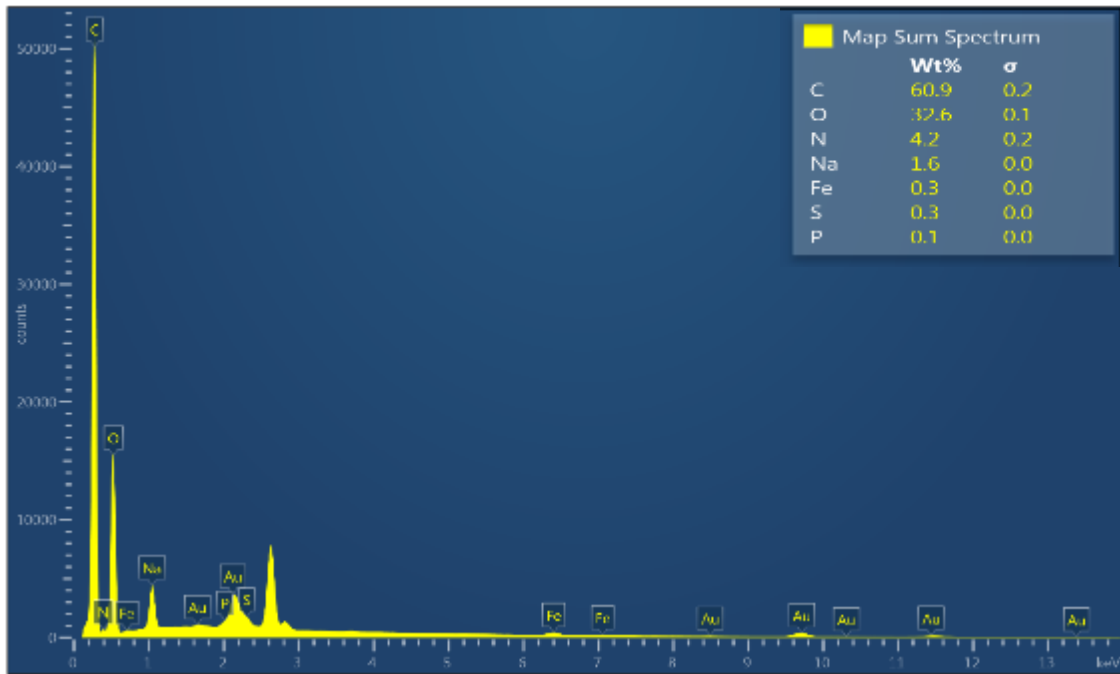


Figura 55. Gráfica de la composición del mapeo elemental de sedimento AD71 (zona 2)

9. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos en la presente investigación se puede concluir lo siguiente:

El coagulante extraído de la semilla de *Moringa oleifera* es eficiente para remover el colorante aniónico, tipo azoico, Azul Directo 71.

La modificación del extracto coagulante con sulfato férrico potencializa los efectos coagulantes de la semilla de *Moringa oleifera* mejorando la remoción hasta en un 99% en un tiempo de 60 min.

Los factores de dosis de coagulante, concentración inicial de colorante y pH tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el porcentaje de remoción en cualquiera de sus niveles cuando se utiliza *Moringa-Fe₂(SO₄)₃*, lo que significa que el coagulante no pierde su eficiencia en rangos amplios de estos parámetros.

Tomando en cuenta tanto el diseño estadístico como las observaciones experimentales, es posible inferir que la dosis de coagulante es el factor que tiene un mayor efecto sobre la remoción de colorante, teniendo ligeramente una mayor significancia sobre el resto de los factores estudiados.

Los mecanismos de coagulación de *Moringa-Fe₂(SO₄)₃* son la neutralización de carga electrostática y la adsorción y formación de puentes.

El uso de los coagulantes extraídos se limita a la remoción de colorantes aniónicos ya que la carga neta positiva que éstos poseen en su estructura superficial, aunado a la incorporación de iones positivos del *Fe₂(SO₄)₃* no permite la desestabilización de las partículas coloidales del colorante VB4 (catiónico).

Las nanofibras de celulosa resultaron ser un floculante aniónico, con una cadena principal de grupos carboxilo e hidroxilo, pH_{pzc} de 3 y 5, dispuesto en forma de hebras con diámetros de 8 a 12 μm , propiedades que le confieren atributos para producir flóculos de mejores características de sedimentabilidad en sinergia con el coagulante *Moringa-Fe₂(SO₄)₃*.

10. RECOMENDACIONES

En función de los resultados obtenidos se recomienda analizar más ampliamente la eficiencia del coagulante *Moringa*-Fe₂(SO₄)₃ con otro tipo de colorantes textiles.

De igual manera, sería deseable la realización de pruebas a escala piloto con agua residual real en virtud de tener una mejor aproximación de la factibilidad técnica y económica de este coagulante.

Debe valorarse la posibilidad de funcionalizar el coagulante y/o floculante y evaluar la factibilidad económica de la modificación, con la finalidad de que no se limite únicamente a colorantes o coloides aniónicos.

Tanto el coagulante como el floculante obtenido poseen una versatilidad que debe ser aprovechada para identificar otros contaminantes que podrían ser removidos bajo el proceso de coagulación-floculación.

11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Anjaneyulu Y., Sreedhara-Chary N. y Suman-Raj S. (2005). Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/ Technology*, 4: 245-273.
- Anwar, F., Latif, S., Ashraf, M., & Gilani, A. H. (2007). *Moringa oleifera*: a food plant with multiple medicinal uses. *Phytotherapy research*, 21(1), 17-25.
- Beltrán J., Sánchez J. y Barrado M. (2012). Long-chain anionic surfactants in aqueous solution. Removal by *Moringa oleifera* coagulant. *Chemical Engineering Journal*, 180, 128-136.
- Beltrán J., Sánchez J. y Delgado A. (2009). Removal of dyes by *Moringa oleifera* seed extract. Study through response surface methodology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84: 1653-1659.
- Blanco Jurado J. (2009). Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton. (Tesis de maestría, Universidad Politécnica de Catalunya, Escuela Técnica Superior de Ingeniería).
- Buthelezi, S. P., Olaniran, A. O. y Pillay, B. (2012). Textile dye removal from wastewater effluents using biofloculants produced by indigenous bacterial isolates. *Molecules*, 17(12), 14260-14274.
- Camareno, M. V. y Esquivel, L. G. R. (2006). Aprovechamiento de algunos materiales en el desarrollo de coagulantes y floculantes para el tratamiento de aguas en Costa Rica. *Tecnología en Marcha*, 19(4), 37-41.
- Carchi Maurat D. E. (2014). Aprovechamiento de los Residuos Agrícolas provenientes del cultivo de Banano para obtener Nanocelulosa (Tesis de licenciatura, Universidad de Cuenca, Escuela de Ingeniería Química).
- Carpenter A., Lannoy C. y Wiesner M. (2015). Cellulose Nanomaterials in Water Treatment Technologies. *Environmental Science and Technology* 49: 5277–5287
- Castillo Carvajal L.C. (2010). Remoción del colorante trifenilmetánico verde básico 4 por cultivos mixtos microbianos usando agave tequilero (*Agave tequilana weber*) como bioportador. (Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas).

-
- Cortázar A., González C., Coronel C., Escalante J., Castro J. y Villagómez J. (2012). Biotecnología aplicada a la degradación de colorantes de la industria textil. *Universidad y Ciencia* 28(2):187-199.
- Días, A. A., Sampaio, A., y Bezerra, R. M. (2007). Environmental applications of fungal and plant systems: decolourisation of textile wastewater and related dyestuffs. *Environmental Bioremediation Technologies*, 445-463. Springer Berlin Heidelberg.
- Domènech, X., Jardim, W. F. y Litter, M. I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, cap, 1*.
- Dos Santos A.B., Cervantes F. J. y Van Lier J. B. (2007). Review paper on current technologies for decolourization of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology* 98: 2369-2385.
- Feria D., Bermúdez R. y Estrada T. (2014). Eficiencia de la semilla *Moringa* oleifera como coagulante natural para la remoción de la turbidez del río Sinú. *Producción + Limpia* Vol.9, No.1, 9-22.
- Flores Torres G. E. (2004). Evaluación de la contaminación generada por el vertido de aguas residuales provenientes de la industria textil en Zinapécuaro Michoacán. (Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Textil).
- Franks, G. y Meagher, L. (2003). The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 214 (1-3), 99-110.
- García Fayos B. (2007). Metodología de extracción in situ de coagulantes naturales para la clarificación de agua superficial. Aplicación en países en vías de desarrollo. (Tesis de maestría, Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental).
- Gassenschmidt, U., Jany, K. D., Bernhard, T., & Niebergall, H. (1995). Isolation and characterization of a flocculating protein from *Moringa oleifera* Lam. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, 1243(3), 477-481.
- Ghebremichael, K. A., Gunaratna, K. R., Henriksson, H., Brumer, H. y Dalhammar, G. (2005). A simple purification and activity assay of the coagulant protein from *Moringa oleifera* seed. *Water research*, 39(11), 2338-2344.
- Haarhoff, J. (2008) Dissolved air flotation: Progress and prospects for drinking water treatment. *Journal of Water Supply: Research & Technology – Aqua*, 57(8), 555-567.

-
- Hao, O. J., Kim, H., & Chiang, P. C. (2000). Decolorization of wastewater. *Critical reviews in environmental science and technology*, 30(4), 449-505.
- Jahn S.A. y Dirar H. (1989). Studies on natural water coagulants in the Sudan, with special reference to *Moringa oleifera* seeds. *Water S A Pretonia Sudáfrica* 5(2), 90-97, 1989.
- Jerri, H. A., Adolfsen, K. J., McCullough, L. R., Velegol, D. y Velegol, S. B. (2011). Antimicrobial sand via adsorption of cationic *Moringa oleifera* protein. *Langmuir*, 28(4), 2262-2268.
- Kawamura, S. (2000). Integrated design and operation of water treatment facilities. John Wiley & Sons.
- Kebreab A., Gunaratna K.R., Henriksson H., Brumer H. y Dalhammar G. (2005). A simple purification and activity assay of the coagulant protein from *Moringa oleifera* seed. *Water Research*, 39: 2238-2344.
- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., & Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(24), 5438-5466.
- Lapertot, M., Ebrahimi, S., Dazio, S., Rubinelli, A. y Pulgarin, C. (2007). Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186(1), 34-40.
- Lédo P., Lima R., Paulo J. y Duarte M. (2009). Estudio comparativo de sulfato de aluminio y semillas de *Moringa oleifera* para la depuración de aguas con baja turbiedad. *Información Tecnológica*, Vol.5 (20), 3-12.
- Li, Q., McGinnis, S., Sydnor, C., Wong, A. y Renneckar, S. (2013). Nanocellulose life cycle assessment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1(8), 919-928.
- Metcalf y Eddy (2003). Wastewater Engineering. Treatment and reuse. McGraw-Hill, 4ª Ed.
- Morán J., Vázquez A. y Cyras V. (2008). Extracción de celulosa y obtención de nanocelulosa a partir de fibra sisal - caracterización. *Asociación Argentina de Materiales*.
- Mustapha Hassan B. (2013). A review of the applications of *Moringa oleifera* seeds extract in water treatment. *Civil and Environmental Research*, 3: 2224-5790.
- Ndabigengesere, A.; Narasiah, K. S. y Talbot B. G. (1995). Active agents and mechanism of coagulant of turbid waters using *Moringa oleifera*. *Water Research*, 29(2), 703-710.
- Okuda T., Baes U.A., Nishijimam W. y Okada M. (2001). Isolation and characterization of coagulant extracted from *Moringa oleifera* seed by salt solution. *Water Research*, 35: 405-410.

-
- Pandey, J. K., Lee, H. T., Takagi, H., Ahn, S. H., Saini, D. R., & Misra, M. (2015). Dispersion of nanocellulose (NC) in polypropylene (PP) and polyethylene (PE) matrix. In *Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application* (pp. 179-189). Springer Berlin Heidelberg.
- Parrotta, J. A. (2009). *Moringa oleifera. Enzyklopädie der Holzgewächse: Handbuch und Atlas der Dendrologie*.
- Pérez Martínez A. A. (2009). Degradación de los colorantes Negro Reactivo 5, Rojo Directo 28 y Verde Básico 4 en presencia de aditivos por ozono. (Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, Escuela de Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas).
- Pérez, A., Sánchez, T., Armengol, N. y Reyes, F. (2010). Características y potencialidades de *Moringa oleifera*, Lamark: Una alternativa para la alimentación animal. *Pastos y Forrajes*, 33(4), 1-1.
- Pointing, S. B., y Vrijmoed, L. L. P. (2000). Decolorization of azo and triphenylmethane dyes by *Pycnoporus sanguineus* producing laccase as the sole phenoloxidase. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 16(3), 317-318.
- Pulido, H. G., De la Vara Salazar, R., González, P. G., Martínez, C. T., & Pérez, M. D. C. T. (2004). *Análisis y diseño de experimentos*. McGraw-Hill.
- Quintero, L. y Cardona, S. (2010). Technologies for the decolorization of dyes: indigo and indigo carmine. *Dyna*, 77(162), 371-386.
- Rainer Christoph (2015). Nanocelulosa – primeros pininos en El Salvador. *Research Gate* 10.13140/RG.2.1.2389.2328.
- Rajendran R., Balachandar S., Sudha S. y Arshid M. (2013). Natural coagulants and alternative to conventional methods of water purification. *International Journal of Pharmaceutical Research and Bio-Science*, 2: 306-314.
- Reddy, D. H. K., Ramana, D. K. V., Seshaiyah, K., & Reddy, A. V. R. (2011). Biosorption of Ni (II) from aqueous phase by *Moringa oleifera* bark, a low cost biosorbent. *Desalination*, 268(1), 150-157.
- Renault, F., Sancey, B., Badot, P. M. y Crini, G. (2009). Chitosan for coagulation/flocculation processes—an eco-friendly approach. *European Polymer Journal*, 45(5), 1337-1348.
- Robinson T., McMullan G., Marchant R. y Nigam P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77: 247-255.

-
- Rodríguez J. R., Aguilar M. G., Campas O. A., Bueno C., Sánchez D. I. y López J. (2009). Efecto del extracto de semillas de *Moringa oleifera* en la clarificación de aguas superficiales. XIII Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería, VII Simposium Internacional de Producción de Alcoholes y Levaduras. Sonora, México.
- Sánchez Y. A., Martínez G.C., Sinagawa S. R. y Vázquez J. A. (2013). *Moringa oleifera*; Importancia, funcionalidad y estudios involucrados. *Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila*, Vol. 5, No. 9. 1-6.
- Solís, M., Gil, J. L., Solís, A., Pérez, H. I., Manjarrez, N. y Perdomo, M. (2013). El proceso de sedimentación como una aplicación sencilla para reducir contaminantes en efluentes textiles. *Revista mexicana de ingeniería química*, 12(3), 585-594.
- Srivastava, S., Sinha, R., y Roy, D. (2004). Toxicological effects of malachite green. *Aquatic toxicology*, 66(3), 319-329.
- Suopajärvi, T., Liimatainen, H., Hormi, O. y Niinimäki, J. (2013). Coagulation–flocculation treatment of municipal wastewater based on anionized nanocelluloses. *Chemical engineering journal*, 231, 59-67.
- Sutherland, J. P., Folkard, G. K., Mtawali, M. A. y Grant, W. D. (1994). *Moringa oleifera* as a natural coagulant. In *20th WEDC Conference, Affordable Water Supply and Sanitation, Colombo, Sri Lanka* (pp. 297-299).
- Tie J., Jianga M., Lia H., Zhanga S. y Zhang X. (2015). A comparison between *Moringa oleifera* seed presscake extract and polyaluminum chloride in the removal of direct black 19 from synthetic. *Industrial Crops and Products* 74: 530-534.
- Verma A.K., Dash R.R. y Bhunia P. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 93: 154-168.
- Vilaseca Vallvé, M. M., López Grimau, V., Gutiérrez Bouzán, M. C. y Crespi Rosell, M. (2015). Métodos de eliminación del color en efluentes de tintura textil. *Revista de Química e Industria Textil*, (212), 22-26.
- Yonni F., Fasoli H., Giai M. y Álvarez H. (2008). Estudio de la biodegradabilidad y ecotoxicidad sobre colorantes textiles. *Higiene y Sanidad Ambiental*, 8: 331-334.