

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



APLICACIÓN DE RESIDUOS AGRÍCOLAS PARA
EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA
CON COLORANTES

Por

QFB JOSÉ MARTÍN ROSAS CASTOR

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con orientación en
Procesos Sustentables

Julio, 2012

APLICACIÓN DE RESIDUOS AGRÍCOLAS PARA
EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA
CON COLORANTES

Aprobación de la tesis:

 Dra. María Teresa Garza González Directora de tesis
 Dr. Refugio Bernardo García Reyes Co-Director
 Dr. Eduardo Soto Regalado Revisor
 Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova Revisor
 Dr. José Angel Lóredo Medrano Revisor
 Dra. María Teresa Garza González Subdirectora de Estudios de Posgrado

RESUMEN

José Martin Rosas Castor

Fecha de Graduación: Julio, 2012

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: APLICACIÓN DE RESIDUOS AGRÍCOLAS PARA

EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON COLORANTES

Número de páginas: 97

Candidato para el grado de Maestría en
Ciencias con orientación Procesos
Sustentables.

Área de Estudio: Ingeniería Química

Propósito y Método del Estudio: El objetivo del estudio es evaluar la posibilidad de utilizar residuos agroindustriales (pericarpio de maíz (PZM), bagazo de *Agave tequilana* (GAT) y alfalfa (RMS)) como biosorbentes de bajo costo para remover azul de metileno presente en soluciones acuosas. Para tal propósito, se caracterizaron física y químicamente los biosorbentes seleccionados y se realizaron experimentos de adsorción en lote. Los datos experimentales fueron analizados mediante los modelos de isotermas de adsorción más ampliamente utilizados (Langmuir, Freundlich y Temkin) y modelos de cinética de adsorción (pseudo primer y pseudo segundo orden). Finalmente, el porcentaje de recuperación del colorante y el grado en que los adsorbentes pueden ser reutilizados fueron determinados mediante ciclos adsorción-desorción.

Contribuciones y Conclusiones: PZM, RMS y GAT, materiales no tóxicos, biodegradables de bajo costo, disponibles en la región, pueden ser considerados adsorbentes prometedores para la remoción de colorantes catiónicos del agua debido a que presentan capacidades de adsorción considerables (110.9, 238.2 y 156.2 mg g⁻¹ respectivamente), presentan velocidades de adsorción mayores a las que muestra el carbón activado y además, pueden ser reutilizados al menos 7 ciclos de adsorción-desorción.

FIRMA DEL ASESOR: _____

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a la Dra. María Teresa Garza González y al Dr. Refugio Bernardo García Reyes, Directora y Co-Director de mi tesis respectivamente. Así como al Dr. Eduardo Soto Regalado, al Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova y al Dr. José Ángel Loredo Medrano por formar parte del Comité de Tesis, por sus valiosas sugerencias e interés en la revisión del presente trabajo.

A la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) por permitirme el uso de su equipo y su invaluable ayuda en el desarrollo de este estudio.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico para la realización de mis estudios.

A mi familia y amigos (Margarita Loredo Cancino, Jorge Estrada Aldrete, Ali Huerta Flores, Mirtala Santana Rosales y Alejandra Martínez Tristán) por el apoyo moral que siempre me ha brindado y a todas las personas que contribuyeron de una forma u otra en la realización de este trabajo.

DEDICATORIA

A Martín Rosas Morales y María Enriqueta Castor Agüero

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
RESUMEN.....	i
AGRADECIMIENTOS.....	ii
DEDICATORIA.....	iii
TABLA DE CONTENIDO.....	iv
LISTA DE TABLAS.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	ix
NOMENCLATURA.....	x
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Contaminación del agua por colorantes.....	1
1.2. Estructura y clasificación de colorantes.....	3
1.3. Azul de metileno.....	4
2. ANTECEDENTES.....	7
2.1. Tratamientos para la remoción de color.....	7
2.2. Procesos de adsorción.....	11
2.2.1. Adsorbentes.....	13
2.2.1.1. Carbón activado.....	13
2.2.1.2. Adsorbentes alternativos de bajo costo.....	14
2.2.1.2.1. Biomasa microbiana.....	15
2.2.1.2.2. Materiales silíceos.....	16
2.2.1.2.3. Residuos agroindustriales.....	17
2.3. Estudios sobre <i>Zea mays</i> , <i>Agave tequilana</i> y <i>Medicago sativa</i> ...	23
2.4. Hipótesis.....	25
2.5. Objetivo general.....	26
2.6. Objetivos específicos.....	26
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	27
3.1. Pretratamiento de los adsorbentes.....	27
3.2. Caracterización de los biosorbentes.....	27
3.2.1. pH del punto de carga cero.....	27
3.2.2. Sitios ácidos y básicos totales.....	29
3.2.3. Espectrometría de infrarrojo de transformada de Fourier.....	30
3.2.4. Microscopia electrónica de barrido.....	30
3.2.5. Efecto del pH de la solución sobre la estabilidad de los biosorbentes.....	31
3.2.6. Análisis termogravimétrico.....	30
3.3. Experimentos de adsorción en lote.....	31
3.3.1. Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción.....	31

3.3.2. Isotherma de adsorción.....	33
3.3.2.1. Modelos de isoterma.....	33
3.3.3. Cinética de adsorción.....	35
3.3.3.1. Modelos cinéticos.....	35
3.3.4. Reutilización de los biosorbentes.....	37
3.4. Disposición de los residuos.....	38
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
4.1. Caracterización de los biosorbentes.....	39
4.2. Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción.....	48
4.3. Isothermas de adsorción.....	51
4.4. Efecto de la temperatura y parámetros termodinámicos.....	60
4.5. Cinéticas de adsorción.....	62
4.6. Reutilización de los adsorbentes.....	68
4.7. Mecanismo de adsorción.....	72
5. CONCLUSIONES.....	77
BIBLIOGRAFÍA.....	79
APÉNDICES.....	89
A. Efecto del pH sobre la adsorptividad del azul de metileno.....	90
B. Análisis de varianza del efecto del tiempo y el pH sobre las capacidades de adsorción.....	91
C. Efecto del segundo lavado sobre las capacidades de adsorción de azul de metileno en los biosorbentes seleccionados.....	92
D. Isothermas de adsorción de azul de metileno en los biosorbentes seleccionados y carbón activado comercial.....	93
E. Cinéticas de adsorción de azul de metileno en los biosorbentes seleccionados y carbón activado comercial.....	97
RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO	

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I.	INFORMACIÓN SOBRE EL AZUL DE METILENO.....	5
II.	VOLÚMENES DE SOLUCIONES DE HCl Y NaOH 0.1 N EMPLEADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE CARGA SUPERFICIAL NETA DE LOS BIOSORBENTES.....	28
III.	SITIOS ÁCIDOS Y BÁSICOS TOTALES DE LOS ADSORBENTES.....	40
IV.	EFECTO DEL pH SOBRE LA ESTABILIDAD DE LOS BIOSORBENTES.	45
V.	PRINCIPALES COMPONENTES DE DIVERSOS MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS.....	46
VI.	PARÁMETROS DE LOS MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	57
VII.	PARÁMETROS TERMODINÁMICOS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO EN LOS BIOSORBENTES SELECCIONADOS	62
VIII.	PARÁMETROS DE LOS MODELOS CINÉTICOS.....	66
IX.	VELOCIDAD INICIAL DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO EN LOS BIOSORBENTES SELECCIONADOS.....	68
X.	VALORES DE ABSORTIVIDAD DEL AZUL DE METILENO A DIFERENTES VALORES DE pH.....	90
XI.	ANÁLISIS DE VARIANZA DE SISTEMAS DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO EN LOTE.....	91

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Estructura del azul de metileno.....	4
2. Monosacáridos componentes de la hemicelulosa.....	19
3. Estructura de los precursores de la lignina	20
4. Distribución de carga superficial neta del pericarpio de <i>Zea mays</i> , bagazo de <i>Agave tequilana</i> y residuo de <i>Medicago sativa</i>	40
5. Espectro FTIR de azul de metileno y de los adsorbentes antes y después del proceso de adsorción	42
6. Micrografías de SEM de pericarpio de <i>Zea mays</i> , bagazo de <i>Agave tequilana</i> y residuo de <i>Medicago sativa</i> (40,000 aumentos).....	44
7. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico de: residuo de <i>Medicago sativa</i> , pericarpio de <i>Zea mays</i> y bagazo de <i>Agave tequilana</i>	47
8. Efecto del pH y tiempo de contacto sobre las capacidades de adsorción de azul de metileno en: pericarpio de <i>Zea mays</i> , bagazo de <i>Agave tequilana</i> y residuo de <i>Medicago sativa</i> ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, dosis de biomasa de 1 g L^{-1} y 30°C).....	49
9. Adsorción de azul de metileno a distintos valores de pH del medio.....	50
10. Estructuras de Azure A y Azure B.....	51
11. Isotermas de adsorción de azul de metileno en: residuo de <i>Medicago sativa</i> , pericarpio de <i>Zea mays</i> y bagazo de <i>Agave tequilana</i> , a 25, 35 y 45°C (pH 8 y dosis de biomasa de 1 g L^{-1}).....	53
12. Efecto de un segundo lavado sobre la capacidad de adsorción del residuo de <i>Medicago sativa</i> (pH 8, 25°C y dosis de biomasa de 1 g L^{-1}).....	54
13. Capacidades máximas de adsorción de azul de metileno en residuos agroindustriales.....	58
14. Gráfico Van't Hoff para la adsorción de azul de metileno en residuo de <i>Medicago sativa</i> , pericarpio de <i>Zea mays</i> y bagazo de <i>Agave tequilana</i> a: 40 y 100 mg L^{-1} (pH 8 y dosis de biomasa de 1 g L^{-1}).....	61
15. Cinéticas de adsorción de azul de metileno en residuo de <i>Medicago sativa</i> , pericarpio de <i>Zea mays</i> y bagazo de <i>Agave tequilana</i> a concentraciones iniciales de: 500 mg L^{-1} , 100 mg L^{-1} y 5 mg L^{-1} (pH 8, 35°C , dosis de biomasa de 1 g L^{-1}).....	64

16. Desorción de azul de metileno en residuo de <i>Medicago sativa</i> , pericarpio de <i>Zea mays</i> y bagazo de <i>Agave tequilana</i> utilizando diferentes eluentes.....	69
17. Ciclos de adsorción-desorción de azul de metileno en: residuo de <i>Medicago sativa</i> , pericarpio de <i>Zea mays</i> y bagazo de <i>Agave tequilana</i> ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ y 30°C).....	71
18. Distribución de carga de una molécula de azul de metileno.....	73
19. Sitios ácidos totales y las capacidades máximas de adsorción de azul de metileno en residuo de <i>Medicago sativa</i> , pericarpio de <i>Zea mays</i> y bagazo de <i>Agave tequilana</i>	75
20. Representación esquemática de las atracciones electrostáticas entre el grupo amino de la molécula de azul de metileno y los grupos ácido carboxílico de los biosorbentes seleccionados.....	76
21. Efecto del pH sobre la absortividad del azul de metileno (30°C y tiempo de reposo de 5 horas).....	90
22. Efecto del segundo lavado sobre las capacidades de adsorción de azul de metileno en pericarpio de <i>Zea mays</i> , residuo de <i>Medicago sativa</i> y bagazo de <i>Agave tequilana</i> ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, 30°C , pH 8 y dosis de biomasa de 1 g L^{-1}).....	91
23. Isotermas de adsorción de azul de metileno en carbón activado comercial a 45°C (pH 8 y dosis de biomasa de 1 g L^{-1}).....	93
24. Isotermas de adsorción de azul de metileno en residuo de <i>Medicago sativa</i> a: 25, 35 y 45°C (pH 8 y dosis de biomasa de 1 g L^{-1}).....	94
25. Isotermas de adsorción de azul de metileno en pericarpio de <i>Zea mays</i> a: 25, 35 y 45°C (pH 8 y dosis de biomasa de 1 g L^{-1}).....	95
26. Isotermas de adsorción de azul de metileno en bagazo de <i>Agave tequilana</i> a: 25, 35 y 45°C (pH 8 y dosis de biomasa de 1 g L^{-1}).....	96
27. Cinéticas de adsorción de azul de metileno en carbón activado comercial ($C_0 = 500 \text{ mg L}^{-1}$, pH 8, 35°C y dosis de biomasa de 1 g L^{-1}).....	97
28. Cinéticas de adsorción de azul de metileno en residuo de <i>Medicago sativa</i> a concentraciones iniciales de: 500, 100 y 5 mg L^{-1} (pH 8, 35°C y dosis de biomasa de 1 g L^{-1}).....	98
29. Cinéticas de adsorción de azul de metileno en pericarpio de <i>Zea mays</i> a concentraciones iniciales de: 500, 100 y 5 mg L^{-1} (pH 8, 35°C y dosis de biomasa de 1 g L^{-1}).....	99
30. Cinéticas de adsorción de azul de metileno en bagazo de <i>Agave tequilana</i> a concentraciones iniciales de: 500, 100 y 5 mg L^{-1} (pH 8, 35°C y dosis de biomasa de 1 g L^{-1}).....	100

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Constante de Temkin (J mol^{-1})
B	Constante de Temkin (J mol^{-1})
C_e	Concentración en el equilibrio (mg L^{-1})
C_o	Concentración inicial (mg L^{-1})
C_t	Concentración a tiempo t (mg L^{-1})
C_{ea}	Concentración de adsorbato en fase sólida (mg L^{-1})
Error	Error cuadrático medio (mg^2g^{-2})
ΔG^o	Energía libre de Gibbs de la adsorción (kJ mol^{-1})
ΔS^o	Entropía de la adsorción ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
ΔH^o	Entalpía de la adsorción (kJ mol^{-1})
h	Velocidad de adsorción ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
K_L	Constante de Langmuir (L mg^{-1})
K_F	Constante de Freundlich ($\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$)
K_1	Constante de velocidad de pseudo primer orden (min^{-1})
K_2	Constante de velocidad de pseudo segundo orden ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)
K_i	Constante de velocidad de difusión intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)
K_d	Constante de equilibrio
n	Factor de heterogeneidad de Freundlich
N	Normalidad (N)
M	Masa del adsorbente (g)
q	Capacidad de adsorción (mg g^{-1})
q_e	Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg g^{-1})
q_{exp}	Capacidades de adsorción en el equilibrio obtenidas experimentalmente (mg g^{-1})
q_t	Capacidad de adsorción a tiempo t (mg g^{-1})
q_m	Capacidad máxima de adsorción (mg g^{-1})
q_c	Capacidad de adsorción calculada (mg g^{-1})
R	Constante de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
t	Tiempo (min)
T	Temperatura (K)
V_a	Volumen de NaOH (mL)
V_b	Volumen de NaOH (blanco) (mL)
V	Volumen (mL)

NOMENCLATURA

AM	Azul de metileno
DL₅₀	Dosis letal 50
C.I.	Colour Index
RMS	Residuo de <i>Medicago sativa</i>
PZM	Pericarpio de <i>Zea Mays</i>
GAT	Bagazo de <i>Agave tequilana</i>
CA	Carbón activado
pH_{pcc}	pH del punto de carga cero
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier
SEM	Microscopia electrónica de barrido
IC	Índice de confianza
min	Minutos
h	Horas
min⁻¹	Revoluciones por minuto
mEq	Miliequivalentes

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Contaminación de agua por colorantes

La presencia de colorantes en efluentes es motivo de preocupación debido a sus efectos adversos en muchas formas de vida (Hameed, 2009^b). Se estima que existen más de 100,000 colorantes disponibles en el mercado con una producción anual de 7×10^5 a 1×10^6 toneladas (Ravi *et al.*, 2005). Industrias como la textil, cuero, papel y plástico, entre otras, utilizan los colorantes en sus productos y también consumen grandes volúmenes de agua. Dado que los colorantes comúnmente usados en los sectores mencionados, presentan una alta solubilidad en medios acuosos, con frecuencia se encuentran disueltos en el agua residual industrial. Como resultado, considerables cantidades de agua contaminada con colorantes son generadas. La industria textil por sí sola emplea alrededor de dos terceras partes del colorante total, y alrededor del 10 al 15% de los colorantes utilizados, son vertidos a los efluentes (Lata *et al.*, 2007). La descarga de colorantes al medio ambiente presenta efectos toxicológicos y antiestéticos (Hameed, 2009^b). Muchos de los colorantes textiles no son biodegradables debido a su baja susceptibilidad al mecanismo catalítico oxidativo, por lo que solo algunos colorantes pueden ser degradados microbiológicamente, pero la mayoría generando aminas y otros productos cancerígenos y mutagénicos (Chatterjee *et al.*, 2007; Ansari y Mosayebzadeh, 2010).

La percepción pública de la calidad del agua también está fuertemente influenciada por el color que presenta. A simple vista, los colorantes son los primeros contaminantes en ser percibidos en el agua, incluso a concentraciones menores a 1 mg g^{-1} (Robinson *et al.*, 2001). La presencia de color en el agua potable se encuentra legislada dentro de la normatividad mexicana. El límite que marca la norma de salud ambiental mexicana NOM-127-SSA1-1994 para el agua de uso y consumo humano es 20 unidades de color verdadero en la escala de platino-cobalto.

Como se mencionó anteriormente, la presencia de colorantes en agua residual también presenta impacto toxicológico, ya que, su ingreso a la cadena alimenticia provoca el envenenamiento de peces y otros organismos (Hameed, 2009^b). Una cantidad considerable de colorantes y pigmentos presentan toxicidad, o bien, efectos carcinogénicos, mutagénicos, y teratogénicos (Oladoja *et al.*, 2008^a). El grado de toxicidad de una sustancia puede ser evaluada en términos de la dosis letal 50 (DL_{50}), es decir, la dosis a la cual fallece el 50% de una población determinada. En un estudio realizado por la ETAD (Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff) se encontró que más del 90% de aproximadamente 4,000 colorantes presentaban una DL_{50} superior a 200 mg kg^{-1} y las mayores tasas de toxicidad fueron encontradas entre los colorantes básicos y diazo (Lata *et al.*, 2007).

Además de las repercusiones antiestéticas y toxicológicas, por el hecho de absorber la energía solar, los colorantes comprometen considerablemente la actividad fotosintética de los efluentes (Ben *et al.*, 2007; Forgacs *et al.*, 2004). Las

repercusiones ocasionadas a los organismos fotosintéticos traen como consecuencia el decremento del oxígeno disuelto, y por lo tanto, el desarrollo de organismos superiores provocando la muerte de ecosistemas al reducir la fotosíntesis de plantas y microorganismos (Forgacs *et al.*, 2004).

1.2. Estructura y clasificación de colorantes

La estructura de los colorantes presenta dos componentes esenciales: el grupo cromóforo, responsable de producir el color, y el auxócromo, que además de complementar al grupo cromóforo, también puede aumentar la solubilidad de la molécula en el solvente y su afinidad hacia el material a teñir (Gupta y Suhas, 2009).

Los colorantes se puedan clasificar en base a distintos criterios: a) basado en su forma de ionizarse pueden ser ácidos, básico y neutros; b) de acuerdo con su aplicación, al rayón, tinados, de azufre, etc.; c) en función de su solubilidad en agua pueden ser colorantes solubles (colorantes con complejos metálicos, mordaz, directos, básicos y ácidos) e insolubles (azoicos, azufrados y dispersos) (Gupta y Suhas, 2009); d) y en base a su estructura, colorantes azo, de antraquinona, de fenotiazida, etc. Este último criterio presenta como ventajas la facilidad para identificar a qué grupo determinado pertenece cada colorante y que cada grupo suele presentar propiedades químicas y físicas semejantes (Gupta y Suhas, 2009).

El principal criterio de clasificación adoptado por el Colour Index (C.I.) es la aplicación de los colorantes. Su nomenclatura incluye: el nombre del color, la

clasificación, y un número (ejemplo, naranja ácido 52). Un número C.I. de cinco dígitos puede ser asignado a los colorantes cuando su estructura química ha sido revelada por el fabricante. Es preciso señalar que aunque un colorante posea un número C.I., la pureza y la composición química pueden variar en función del nombre que le precede (Gupta y Suhas, 2009).

1.3. Azul de metileno

En el presente trabajo se evaluó la remoción de colorantes catiónicos empleando como referencia, el colorante 52015, o Azul básico 9 (3,7-bis(dimetilamino)-Cloruro de fenazationio) nombrado genéricamente como azul de metileno (AM). Su estructura se presenta en la Figura 1. Este colorante es de naturaleza catiónica y pertenece a la familia de las fenotiazinas. Información adicional sobre AM es presentada en la Tabla I.

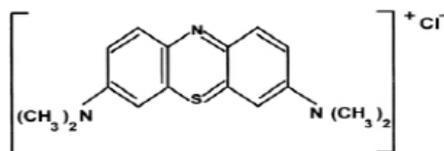


Figura 1. Estructura del azul de metileno.

El AM es utilizado principalmente en la tinción de algodón, madera y seda (Rafatullah *et al.*, 2010). No obstante, al igual que los demás colorantes catiónicos (diazahemicianinas, triarilmetanos, cianinas, hemicianinas, oxazinas y acridinas, etc.), el AM es también empleado en la tinción papel, poliacrilonitrilo, nailon

modificado, poliéster modificado y tereftalato de polietileno; y en cierta medida, en los servicios de salud (Gupta y Suhas, 2009).

TABLA I
INFORMACIÓN SOBRE EL AZUL DE METILENO

Formula condensada	$C_{16}H_{18}N_3SCl$	(Kumar y Porkodi, 2007)
Peso molecular	319.9	(Kumar y Porkodi, 2007)
Diámetro molecular	1.5 nm/0.8 nm	(Cooney, 1999)
Longitud de onda de máxima absorción	665 nm	(Kumar y Porkodi, 2007)
Punto de fusión	100°C	(Kumar y Porkodi, 2007)
Punto de ebullición	Se descompone	(Kumar y Porkodi, 2007)

Altas concentraciones de AM pueden causar lesiones permanentes en la córnea y la conjuntiva de seres humanos y animales. Inhalado, puede causar periodos cortos de dificultad para respirar, mientras que ingerido (cuatro dosis de 500 mg en adultos), náuseas, dolor abdominal, dolor precordial, mareos, dolor de cabeza, sudoración profusa y confusión mental (Ponnusami *et al.*, 2008). En otros estudios, además de estos síntomas, ha sido reportados ictericia, incremento del ritmo cardiaco, shock, metahemoglobinemia, cuadriplejia y tejido necrótico (Tan *et al.*, 2008; Bulut y Aydin, 2006; Ponnusami *et al.*, 2008). El AM presenta una DL_{50} para ratas y ratones, por vía oral, de 1180 y 3500 mg kg^{-1} respectivamente (Ponnusami *et al.*, 2008).

En una revisión de casos clínicos realizado por Ken (2011) se reportaron recientemente casos de toxicidad en el sistema nervioso central. Trece de catorce casos presentaron toxicidad grave en el sistema nervioso central debida a la

serotonina. Datos en humanos mostraron que con una dosis intravenosa de sólo 0.75 mg kg^{-1} de AM se alcanza una concentración plasmática de 500 ng ml^{-1} . A esta concentración plasmática, el sistema nervioso central alcanza concentraciones que inhiben la monoamino oxidasa A dando lugar a la acumulación de serotonina. Reportes de toxicidad grave por serotonina en el hombre a dosis de 1 mg kg^{-1} concuerdan con lo mencionado. Por esta razón, antes de la administración de AM a dosis que puedan causar bloqueo en la monoaminooxidasa, en el tratamiento se debe considerar cuidadosamente el cese de la recaptación de serotonina (Ken, 2011).

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1. Tratamientos para la remoción de color

Durante las últimas tres décadas, se han propuesto diversos procesos para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes que permitan utilizar o descargar el agua tratada de una manera segura a fin de satisfacer la creciente demanda de agua potable y de uso industrial, y reducir el impacto ecológico en el ambiente. Estos procesos incluyen: tecnologías de membrana, procesos de oxidación y oxidación avanzada, técnicas electroquímicas, procesos de coagulación-floculación y tratamientos biológicos. No obstante, estos métodos no siempre son efectivos y además presentan el inconveniente de la producción de grandes cantidades de lodo tóxico presentando a su vez costos adicionales de disposición final (Aksu, 2005).

Las **tecnologías de membrana** son un componente esencial en tratamiento de agua potable y agua residual, las cuales incluyen microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y osmosis inversa. La técnica de microfiltración no es tan empleada como la ultra (Zaghbani *et al.*, 2008) y nanofiltración para la remoción de colorantes debido a las mayores dimensiones del poro (Cheremisinoff, 2002; Marmagne y Coste, 1996). Algunas membranas han sido evaluadas por Ciardelli *et al.* (2000) con la finalidad de reutilizar las aguas residuales de la industria textil. Las tecnologías de membrana son amigables con el ambiente, sin embargo no son

aplicables para todos los tipos de colorantes y presentan limitaciones cuando se emplean en el tratamiento de grandes volúmenes de agua por los altos costos de equipos y consumo de energía (Kumar y Porkodi, 2007).

La **oxidación** es un método en el cual el agua residual es tratada mediante el uso de agentes oxidantes. Existen dos tipos de oxidación, la química y la mediada por irradiación UV con asistencia de cloro, peróxido de hidrógeno, reactivo Fenton, ozono o permanganato de potasio. Liakou *et al.* (1997) emplearon ozono para la degradación de colorantes azo, mientras que Malik y Saha (2003) utilizaron peróxido de hidrogeno para la oxidación de colorantes directos. Los métodos de oxidación se encuentran entre técnicas los más ampliamente utilizadas para la decoloración de agua, debido a que requieren bajas cantidades de reactivos y los tiempos de reacción son relativamente cortos (Gupta *et al.*, 2009), no obstante presentan como inconveniente la generación de subproductos de la reacción de oxidación que incluso pueden ser más tóxicos que el propio colorante.

Entre los tratamientos fisicoquímicos más eficientes para eliminar colorantes de aguas residuales es el proceso de **coagulación-floculación**. Estudios reportados por Panswed y Wongchaisuwan (1986), utilizando carbonato de magnesio hidratado, e investigaciones publicadas por Sarasa *et al.* (1998) empleando técnicas de coagulación-floculación acoplada a ozonización, demuestran que el proceso de coagulación-floculación es altamente eficiente en el tratamiento de agua con colorantes. Sin embargo este proceso presenta ciertas restricciones o desventajas, por ejemplo: los procesos de floculación, electro-floculación y coagulación electrocinética son relativamente costosos, regularmente no pueden

ser aplicados en intervalos amplios de concentración, son afectados dramáticamente por el pH del agua y generan cantidades considerables de lodo (Lata *et al.*, 2007). Adicionalmente, en el caso del empleo de alúmina como agente coagulante, los procesos de coagulación-floculación no son aplicables a colorantes azoicos, ácidos y básicos (Lata *et al.*, 2007).

Las **técnicas electroquímicas** aplicadas como tratamiento terciario son también empleadas en la decoloración de aguas residuales. La decoloración se puede lograr ya sea por electro-oxidación del ánodo no soluble o por electro-coagulación usando materiales consumibles (Gupta *et al.*, 2009). Algunos materiales anódicos, como el hierro, polímeros conductores, electrodos de boro dopado con diamante, han sido utilizados exitosamente en oxidaciones de colorantes (Dogan y Turkdemir, 2005; Faouzi *et al.*, 2007; Oliveira *et al.*, 2007; Fan *et al.*, 2008). Cabe destacar que la remoción de colorantes (medida como carga orgánica) depende, entre otras variables, del material anódico empleado y del potencial de trabajo aplicado durante el proceso. No obstante, a pesar de la versatilidad de las técnicas electroquímicas, dentro de sus principales inconvenientes, se encuentran los altos costos energéticos, la producción los lodos, su limitada aplicación a colorantes básicos y la posible contaminación por metales pesados causada por oxidaciones indirectas (Gupta *et al.*, 2009; Ansari y Mosayebzadeh, 2010).

Los **procesos de oxidación avanzada** son técnicas que involucran más de un proceso de oxidación. Algunas veces sólo un sistema de oxidación no es suficiente para la total degradación del colorante. Estos procesos involucran la

rápida producción del radical hidroxilo, el cual es muy reactivo, e incluye técnicas como oxidaciones mediante el reactivo Fenton, radiación ultravioleta, sonólisis y fotólisis. Procesos fotocatalíticos TiO_2/UV han sido utilizados para la remoción de AM de aguas residuales textiles en sistemas en lote (Ehrampoush *et al.*, 2010). Degradaciones fotocatalíticas han sido empleadas por Sohrabi y Ghavami (2008) para la degradación de rojo directo 23 y por Huang *et al.* (2007) para la degradación de un colorante azo. Las técnicas de oxidación fotoquímica son consideradas procesos rápidos, con una buena capacidad de eliminación de colorantes, sin embargo presentan como inconvenientes los elevados costos de energía y la generación de subproductos de reacción (Ansari y Mosayebzadeh, 2010; Kumar y Porkodi, 2007).

El **tratamiento biológico** es la técnica mas utilizada en el tratamiento de agua contaminada con colorantes. Una gran número de especies han sido empleadas en la decoloración y mineralización de diversos colorantes. Esta metodología ofrece ventajas considerables, ya que es considerada una alternativa relativamente económica y los productos finales del metabolismo en una mineralización completa, generalmente no son tóxicos. Los procesos biológicos pueden ser aerobios (en presencia de oxígeno), anaerobios (sin oxígeno) o una combinación de ambos (Gupta *et al.*, 2009). Estudios como los reportados por Daneshvar *et al.*, (2007) en la degradación de verde de malaquita mediante microorganismos, y los de Heiss *et al.* (1992) acerca de la clonación de ADN de una cepa de *Rhodococcus* para conferir la habilidad de degradar colorantes azo sulfonados, son parte de los esfuerzos realizados en este tipo de procesos

biológicos. El tratamiento anaeróbico presenta potenciales aplicaciones para la degradación una gran variedad de colorantes sintéticos (Fu y Viraraghavan, 2003; Delee *et al.*, 1998; Rai *et al.*, 2005). A pesar de que en algunos casos la remoción de colorantes en condiciones aerobias se ha realizado con éxito, algunos colorantes como los azo, son considerados no biodegradables por sistemas convencionales. No obstante, técnicas combinadas, como tratamientos químicos acoplados a los biológicos, han sido optimizadas para la degradación de este tipo de colorantes (Sudarjanto *et al.*, 2006). De manera general, los principales factores que afectan a los tratamientos biológicos son la concentración de colorantes a degradar, el pH inicial del medio y la temperatura de trabajo (Rai *et al.*, 2005). A pesar de que esta metodología es competitiva en términos de costo y es aplicable a una variedad de colorantes, presenta menor flexibilidad en el diseño y operación, mayor demanda de la superficie terrestre y mayores lapsos de tiempos necesarios para el metabolismo microbiano, lo cual limita la eliminación de colorantes por estos tratamientos en sistemas continuos (Gupta *et al.*, 2009).

2.2. Procesos de adsorción

Además de los tratamientos mencionados en la sección anterior, los procesos de adsorción han sido ampliamente utilizados en la remoción de colorantes y el tratamiento de aguas residuales (Rafatullah *et al.*, 2010). La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación o concentración de sustancias (en este caso del contaminante) en una superficie o interfase (Cooney, 1999) donde el compuesto que se adsorbe se le llama adsorbato

y la fase donde ocurre la adsorción se le conoce como adsorbente. Esta metodología resulta una opción viable, en términos de costo (Vasanth y Kumaran, 2005), y presenta flexibilidad, diseño sencillo y facilidad de operación. Además, es importante mencionar que contrario a los procesos de oxidación y electroquímicos, durante el tratamiento de agua contaminada con colorantes mediante procesos de adsorción no se forman subproductos tóxicos y en algunos casos especie removida puede ser recuperada (Rafatullah *et al.*, 2010).

Dependiendo del tipo de interacción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente, la adsorción se clasifica como física o química. Si esta interacción involucra fuerzas intermoleculares débiles tipo Van Der Waals, se denomina adsorción física o fisisorción. La adsorción física es un fenómeno reversible en donde las moléculas no se adsorben sobre un sitio en específico y se pueden mover libremente en la interface. Esta adsorción ocurre a bajas temperaturas y se caracteriza por ser exotérmica con un calor de adsorción muy similar al calor latente de condensación/evaporación (Leyva, 2007). Por otro lado, si la adsorción se debe a una interacción química entre los complejos superficiales específicos entre el adsorbente y el adsorbato, se denomina adsorción química o quimisorción. Dado que la interacción de las especies quimisorbidas en un superficie sólida presenta mayor fuerza de enlace, esta es más difícil de eliminar y, por esta razón, el adsorbato no se puede recuperar tan fácilmente (Gupta *et al.*, 2009).

Diversas propiedades intervienen en los sistemas de adsorción: a) las condiciones del medio (pH, temperatura, fuerza iónica y polaridad); b) las características del adsorbato (diámetro molecular, polaridad, solubilidad,

composición química y concentración); c) y las características del adsorbente (área específica, diámetro poro promedio, volumen de los poros, y la concentración y tipo de sitios activos) (Leyva, 2007).

2.2.1. Adsorbentes

En el proceso de elección del adsorbente, algunos factores importantes que debe ser tomados en cuenta incluyen: bajo costo, alta capacidad de adsorción, aplicable a una amplia variedad de especies y la capacidad para tolerar la presencia de otros contaminantes (tales como sales, metales pesados, etc.) y otras condiciones adversas presentes en el agua residual (Crini, 2006). El costo del adsorbente depende en gran medida del tipo de transformación requerida para su empleo y del origen de este o de su precursor (natural, industrial, agrícola o doméstico), o bien si proviene de países desarrollados, en vías de desarrollo o subdesarrollados (Gupta *et al.*, 2009).

2.2.1.1. Carbón activado

El carbón activado es un adsorbente muy utilizado en aplicaciones industriales y se utiliza en el tratamiento de muy diversos tipos de efluentes residuales gracias a su gran capacidad de adsorción y versatilidad. En los últimos 30 años, el carbón activado ha sido empleado extensa y exitosamente en el tratamiento de aguas potables y de aguas residuales municipales e industriales, y es considerada como la mejor tecnología disponible para eliminar compuestos orgánicos recalcitrantes y tóxicos (Leyva, 2007). No obstante, a pesar de sus

cualidades, el carbón activado comercial presenta un costo de manufactura que oscila en \$ 1.5 dólares EUA por kilogramo (Rafatullah *et al.*, 2010; Gupta *et al.*, 2009), el cual puede no ser viable en situaciones determinadas. Esta estimación debe ser considerada como indicativa, ya que el precio puede variar dependiendo de cuando y donde se hacen los adsorbentes, de la disponibilidad, y del origen (natural, industrial) y de los tratamientos requeridos por los precursores. Dentro de los esfuerzos realizados por algunos investigadores para la obtención de nuevas fuentes carbón activado, encontramos estudios con residuos agrícolas y agroindustriales, tales como salvado de trigo (Ozer y Dursun, 2007), mazorca de maíz (Tseng *et al.*, 2006), cáscara de avellana, de nuez y de residuo de albaricoque (Aygün *et al.*, 2003), cáscara de coco, arroz o paja (Kannan y Sundaram, 2001), cáscara de almendra o nuez (Aygün *et al.*, 2003), aserrín de bambú (Hameed *et al.*, 2007), huesos de aceituna (Alaya *et al.*, 1999), fibra de yute (Senthilkumaar *et al.*, 2005), raíces de vetiver (Altenor *et al.*, 2009), semillas de *Hevea brasiliensis* (Hameed y Daud, 2008), y huesos de durazno (Attia *et al.*, 2008). El empleo de estos precursores, que regularmente presentan bajo o ningún costo, reduce los costos de elaboración de carbón activado y al mismo tiempo reduce los costos y problemas de disposición final que presentan los residuos lignocelulósicos.

2.2.1.2. Adsorbentes alternativos de bajo costo

En la búsqueda de opciones económicamente viables para procesos de adsorción a gran escala, la atención se ha centrado en diversos materiales sólidos naturales, que son capaces de eliminar los contaminantes de aguas residuales,

materiales como la biomasa microbiana, los aluminosilicatos y los propios residuos agroindustriales. El empleo de materiales abundantes en la naturaleza cuya producción requiere poco procesamiento, es considerada una opción económicamente viable (Bailey *et al.*, 1999) en contraste con el empleo del carbón activado al no requerir del proceso de pirolisis para su manufactura (Rafatullah *et al.*, 2010; Gupta *et al.*, 2009).

2.2.1.2.1. Biomasa microbiana. La acumulación y concentración de colorantes a partir de soluciones acuosas empleando materiales biológicos se denomina biosorción. La biomasa microbiana es utilizada como adsorbente presenta una mayor selectividad que las tradicionales resinas de intercambio iónico y el carbón activado comercial (Rafatullah *et al.*, 2010), y además la concentración de colorantes puede ser reducida a niveles traza ($\mu\text{g L}^{-1}$). La eliminación de colorantes por hongos, y otros cultivos microbianos, ya sea vivos o muertos, ha sido tema de recientes investigaciones (Fu y Viraraghavan, 2003; Yu *et al.*, 2009; Nacera y Aicha, 2006; Yu *et al.*, 2009). El empleo de biomasa microbiana va en aumento debido a su disponibilidad en grandes cantidades y su bajo costo (Rafatullah *et al.*, 2010). Diversos biomateriales han sido empleados en la remoción de colorantes como por ejemplo *Spirulina sp.* (Martínez-Tristán *et al.*, 2011), *Chlorella sp* (Madrigales-Ubaldo *et al.*, 2011), biomasa viva (Fu y Viraraghavan, 2003), levadura de pan sin modificar (Yu *et al.*, 2009) y biomasa muerta de *Aspergillus niger* (Fu y Viraraghavan, 2003) y de *Streptomyces rimosus* (Nacera y Aicha, 2006). Yu *et al.* (2009) estudió la levadura de panadería modificada mediante reacciones de polimerización para la adsorción de AM y los resultados

experimentales mostraron que el pH y fuerza iónica presentaron baja influencia sobre la capacidad de adsorción, lo cual es indicio de la practicidad de la biomasa modificada para su uso en la remoción de contaminantes.

2.2.1.2.2. Materiales silíceos. Los materiales silíceos o aluminosilicatos son materiales de origen mineral, que al igual que el carbón activado, pueden ser utilizados en los procesos de adsorción de contaminantes en agua. Estos materiales suelen presentar iones intercambiables en su superficie que juegan un papel importante en la remediación natural del medio ambiente, actuando como agentes limpiadores e interactuando con cationes y aniones del medio (Rafatullah *et al.*, 2010). Además, presentan alta estabilidad mecánica, textura porosa, y con ello, una alta área superficial, que los hacen atractivos para aplicaciones de adsorción (Rafatullah *et al.*, 2010).

Al igual que los biomateriales, los materiales silíceos presentan menores costos de producción que el carbón activado. La vermiculita, la arcilla de mayor área superficial y mayor intercambio iónico por ejemplo, presenta un costo en el mercado de \$0.04 a \$0.12 dólares EUA por kilogramo, lo cual resulta hasta veinte veces más barato que el carbón activado comercial. Las zeolitas, de igual manera, presentan costos relativamente económicos que oscilan entre \$ 0.03 y 0.12 dólares EUA por kilogramo dependiendo de la calidad del material (Babel y Kurniawan, 2003).

En los últimos años, varios materiales silíceos han sido evaluados como adsorbentes en procesos de adsorción de colorantes, tales como bentonita (Hong *et al.*, 2009), perlita (Dogan *et al.*, 2004), tierra diatomea (Shawabkeh y Tutunji,

2003), colinita (Gosh y Bhattacharya, 2002), montmorillonita (Almeida *et al.*, 2009), pirofilita (Gucek *et al.*, 2005), arcilla (Gürses *et al.*, 2004) y paligorskita (Al-Futaisi *et al.*, 2007). Algunos de estos adsorbentes han sido utilizados en la remoción de especies orgánicas catiónicas como AM. Los resultados indican que en la remoción de AM mediante aluminosilicatos, el mecanismo predominante de adsorción es el intercambio iónico (Hong *et al.*, 2009; Shawabkeh y Tutunji, 2003; Almeida *et al.*, 2009; Gucek *et al.*, 2005; Al-Futaisi *et al.*, 2007), lo cual significa que en el empleo de materiales silíceos, el pH del medio puede afectar dramáticamente la presencia de interacciones electrostáticas entre el AM y la superficie del adsorbente. El predominio del intercambio iónico sobre otros mecanismos de adsorción es debido a que en la superficie de estos se encuentren principalmente iones como Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ , SO_4^{-2} , Cl^- , PO_4^{-3} , NO_3^- . Estos cationes y aniones pueden ser intercambiados sin afectar la estructura mineral (Rafatullah *et al.*, 2010). Sin embargo, si se trabaja en condiciones extremas de pH, la estructura de los aluminosilicatos puede ser deteriorada principalmente en condiciones alcalinas (mayores a 8), por lo que su empleo se ve severamente limitado por el pH (Rafatullah *et al.*, 2010).

2.2.1.2.3. Residuos agroindustriales. Los residuos agrícolas o agroindustriales son materiales lignocelulósicos cuya disposición suele presentar de costos adicionales para la industria; y debido a su alta disponibilidad, bajo costo y características fisicoquímicas, pueden también ser considerados como biosorbentes potenciales (Rafatullah *et al.*, 2010). Los materiales lignocelulósicos están constituidos por tres polímeros estructurales: celulosa, hemicelulosa y

lignina; además contienen algunos compuestos de bajo peso molecular solubles en agua o en solventes orgánicos denominados comúnmente como fracción hidrosoluble y extraíbles respectivamente. Los residuos agroindustriales también presentan proteínas y sales minerales en bajas proporciones (Marques, 2010).

Desde el punto de vista estructural, la celulosa es un polímero lineal, cuya unidad básica es la D-glucosa que se enlaza mediante un enlace glucosídico en la configuración β 1-4. Este polímero suele formar microfibrillas en los materiales lignocelulósicos (Marques, 2010).

La hemicelulosa es un polisacárido químicamente heterogéneo, ya que está constituido por diferentes unidades de monosacáridos. Estas unidades incluyen xilosa, arabinosa, glucosa, manosa, galactosa, ácido urónico, etc. (Figura 2), las cuales están enlazadas químicamente entre sí por enlaces glicosídicos, formando estructuras ramificadas y en general amorfas. Algunas hemicelulosas están asociadas a la porción celulósica, mientras que otras lo están con la lignina. Actúan como matriz soporte para las microfibrillas de celulosa en la pared celular, y son de menor masa molecular, más accesibles, más fácilmente degradables y más fáciles de disolver que la celulosa (Marques, 2010).

Por último, la lignina es un polímero aromático formado por la condensación oxidativa de precursores fenólicos como el sinapílico (4-hidroxi-3,5-dimetoxicinámico), el p-hidroxicinámico-p-cumarílico (4-hidroxicinámico) y el coniferílico (4-hidroxi-3-metoxicinámico) principalmente (Figura 3). La lignina es muy ramificada y amorfa, y protege a la celulosa contra el ataque bacteriano, y además proporciona resistencia, estructura e impermeabilidad (Marques, 2010).

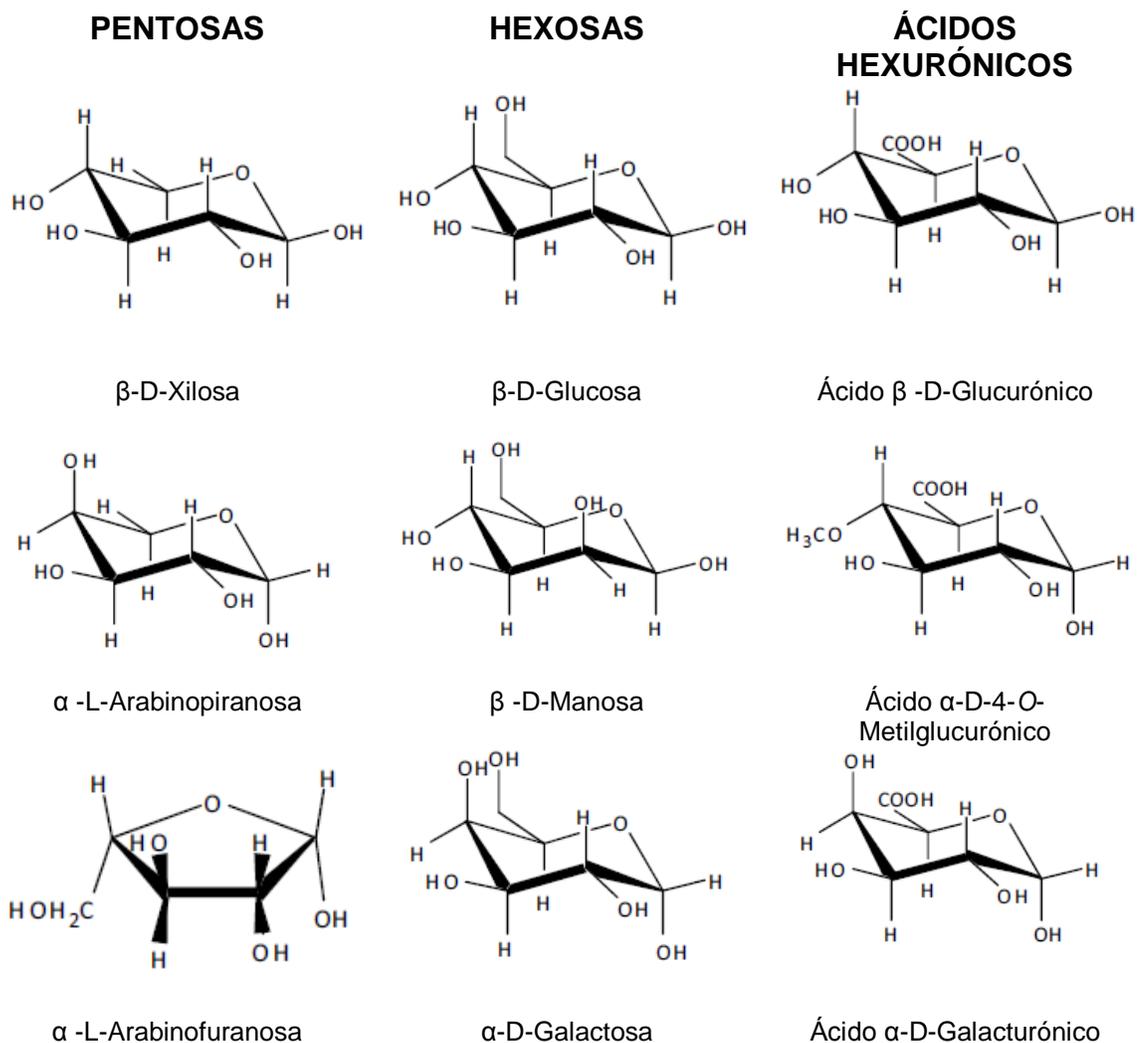


Figura 2. Monosacaridos componentes de la hemicelulosa (Marques, 2010).

La celulosa, la hemicelulosa y la lignina presentan grupos funcionales que facultan a estos materiales para la adsorción de colorantes a través de diferentes mecanismos: de manera general, interacciones de los orbitales π - π , intercambio iónico, puentes de hidrógeno, y cuando se trata de pigmentos que presentan metales en su estructura, también la formación de complejos (Gupta *et al.*, 2009).

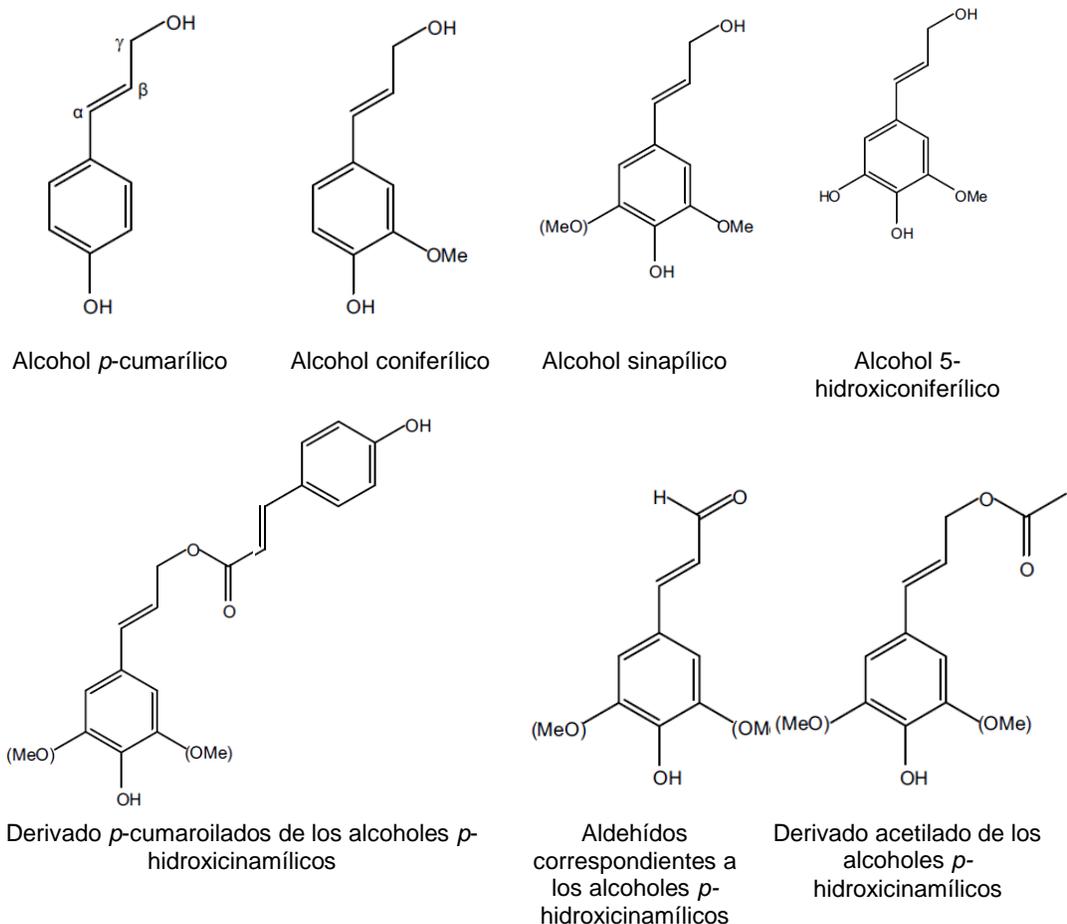


Figura 3. Estructura de los precursores de la lignina (Marques, 2010).

La adsorción del colorante de referencia en este estudio (AM) ha sido evaluada utilizando residuos lignocelulósicos como **cáscaras de frutos y semillas**: ajo (Hameed y Ahmad, 2009), plátano (Annadurai *et al.*, 2002), naranja (Annadurai *et al.*, 2002), arroz (Sharma *et al.*, 2010), *Feronia acidissima* (Jain y Jayaram, 2010), habas (Hameed y El-Khaiary, 2008^b), colinabo (Gong *et al.*, 2007), nuez de Brasil (De-Oliveira-Brito *et al.*, 2010), pomelo (Hameed *et al.*, 2008), semilla de *Hevea brasiliensis* (Oladoja *et al.*, 2008^b), semilla de calabaza (Hameed y El-khaiary, 2008^a), semilla de castor (Oladoja *et al.*, 2008^a), yaca (Hameed, 2009^b); **hojas de árboles y plantas**: fénix (Han *et al.*, 2007), *Delonix regia* (Ponnusami *et al.*, 2009),

Psidium guajava (Ponnusami *et al.*, 2008), neem (Bhattacharyya y Sharma, 2005), piña (Chih-Weng *et al.*, 2009), té (Uddin *et al.*, 2009); y **otros tipos de residuos:** semillas de *Annona squamosa* (Santhi y Manonmani, 2009), residuos de *Paspalum notatum* (Kumar y Porkodi, 2007), residuos de *Passiflora edulis* (Pavan *et al.*, 2008), bayas de *Pyracantha coccínea* (Akar *et al.*, 2009), *Muntingia calabura* (Santhi *et al.*, 2009), *Parthenium hysterophorus* (Lata *et al.*, 2007), residuos de algodón (Ertaş *et al.*, 2010) y semillas de papaya (Hameed, 2009^a). El empleo extendido de AM como colorante de referencia, permite la comparación de diversos residuos agroindustriales en condiciones semejantes. No obstante, la adsorción del AM en estos residuos presenta distintas tendencias frente a diversos factores como el tamaño de partícula, la temperatura y el pH del medio. El decremento del tamaño de partícula incrementa las capacidades de adsorción de materiales como hoja de *Delonix regia* (Ponnusami *et al.*, 2009) y semilla de *Annona squamosa* (Santhi y Manonmani, 2009), mientras que en estudios realizados con cáscara de colinabo (Gong *et al.*, 2007) y nuez del Brasil (De-Oliveira-Brito *et al.*, 2010), el tamaño de partícula no presentó un efecto relevante. Respecto al efecto del pH, regularmente su incremento, produce un aumento en las capacidades de adsorción de los residuos agroindustriales (Hameed y Ahmad, 2009; Ponnusami *et al.*, 2009; Kumar y Porkodi, 2007; Santhi *et al.*, 2009). Sin embargo, en estudios de adsorción empleando hoja de guayaba (Ponnusami *et al.*, 2008), semilla de *Annona squamosa* (Santhi y Manonmani, 2009) y cáscara de arroz (Sharma *et al.*, 2010) como adsorbentes, a valores de pH muy alcalinos (mayores a 8), la capacidad de adsorción disminuyó con el incremento de pH, por lo que las mayores capacidades

de adsorción se obtuvieron en el intervalo de 6-8. Además del efecto del pH y el tamaño de partícula, la temperatura juega un papel importante en el proceso de adsorción de los residuos. En general, la capacidad de adsorción aumenta con el incremento de la temperatura (Akar *et al.*, 2009; Sharma *et al.*, 2010; Bhattacharyya y Sharma, 2005; Ertaş *et al.*, 2010). Sin embargo, en estudios con cáscara de nuez de Brasil (De-Oliveira-Brito *et al.*, 2010), residuos de *Paspalum notatum* (Kumar y Porkodi, 2007), y hoja de piña (Chih-Weng *et al.*, 2009), la capacidad de adsorción presentó menores valores con el incremento de la temperatura.

Se han realizado estudios comparativos de AM frente a otros colorantes empleando residuos agroindustriales. Gong *et al.* (2006) estudió el empleo de cáscara de colinabo como adsorbente de AM (colorante básico), rojo neutro (colorante neutro) y naranja de acridina (colorante ácido), encontrando que la mayor capacidad de adsorción se presentó durante la remoción del colorante neutro (0.35 mmol g^{-1}). Por otro lado, en estudios realizados por De-Oliveira-Brito *et al.* (2010) el residuo de cáscara de nuez de Brasil presentó una mayor cantidad de sitios ácidos (7.24 mmol g^{-1}) que básicos (2.2 mmol g^{-1}), y con ello, una mayor capacidad adsorción para el colorante básico ($2.4 \times 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$) que para el ácido ($3.4 \times 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$). En otros estudios comparativos, Annadurai *et al.* (2002) evaluó adsorción de 6 diferentes colorantes en cáscara de plátano y naranja encontrando que las capacidades de adsorción decrecieron en cada caso en el orden de naranja de metileno > AM > rodamina B > rojo congo > violeta de metileno > negro amido 10B.

En resumen, la diferente composición de los residuos agroindustriales y el proceso que en algunos casos han recibido, interfieren sobre el efecto producido por algunos factores (tamaño de partícula, pH, temperatura, etc.) sobre la capacidad de adsorción y la afinidad de material por un determinado adsorbato. Dentro de los factores que podrían afectar estas respuestas, se encuentran principalmente la naturaleza propia del residuo y el proceso previo al que ha sido sometido el material (Rafatullah *et al.*, 2010). Esto, abonado a su alta disponibilidad y bajo costo, conlleva a una búsqueda continua de nuevos residuos lignocelulósicos con el propósito de aprovecharlos como adsorbentes de colorantes.

2.3. Estudios sobre *Zea mays*, *Agave tequilana* y *Medicago sativa*

Además de los materiales lignocelulósicos mencionados, el pericarpio de maíz o *Zea mays* (PZM), el residuo del empaque de alfalfa o *Medicago sativa* (RMS) y el bagazo de *Agave tequilana* (GAT) son residuos del sector agroindustrial y disponibles en la región, cuyas propiedades evaluadas en otros estudios, conlleva a considerarlos como adsorbentes potenciales para la remoción de colorantes catiónicos presentes en agua.

Actualmente en México, el maíz representa el componente más importante de la producción agrícola, ya que ocupa cerca de la mitad de la superficie (47.2 %) destinada a la agricultura (con 7 726 110 hectáreas en 2009) y representan el 72.2% del volumen de la producción agrícola (INEGI). El pericarpio de maíz representa aproximadamente el 5% del peso total del grano y es subproducto del proceso de elaboración de harina de maíz nixtamalizada. Dentro de los estudios de

adsorción realizados con la especie *Zea mays*, ha sido evaluada la capacidad de adsorción de la mazorca de maíz con y sin tratamiento químico para la remoción de contaminantes (Wu *et al.*, 2001). Goyal y Srivastava (2009) modificaron químicamente la mazorca de maíz mediante reacciones de acetilación, succinación y polimerización para adsorción de especies catiónicas inorgánicas. Similarmente, Tan *et al.*, (2010) estudió el empleo de este mismo residuo utilizando soluciones de NaOH y metanol como agentes modificadores. En otros estudios, han sido empleados ácido fosfórico, trietanolamina, dietilenetriamina y 1,4-diaminobutano como agentes de modificación, para la adsorción de especies aniónicas, donde el la mazorca de maíz modificada con el 1,4-diaminobutano presentó los mejores capacidades de adsorción de naranja de metileno (Elizalde *et al.*, 2008). Sin embargo, a pesar los estudios mencionados utilizando los residuos de la planta *Zea mays*, el estudio del pericarpio ha sido limitado en los procesos de adsorción. En un estudio realizado mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y análisis de rayos X por dispersión de electrones (EDAX) se demostró que PZM obtenido del proceso de nixtamalización, contiene pequeñas cantidades de nitrógeno, fosforo y azufre (Bartolo *et al.*, 1999). Estos dos últimos elementos pueden estar asociados a grupos funcionales ácidos, y por lo tanto, participar en la adsorción de especies catiónicas como el AM.

El *Agave tequilana* es subproducto del proceso de la destilación del tequila. Estudios con bagazo de agave demostraron la capacidad de este residuo para la adsorción de especies catiónicas inorgánicas como Cr (III) (García-Reyes *et al.*, 2009). Otros estudios realizados con fibras de otra variedad diferente (*Agave*

americano) presentaron buenas capacidades de adsorción para colorantes ácidos, rojo “Sumfixe Supra” y café “Alpacelle Lumiere” (Ben-Hamissa *et al.*, 2007). No obstante, existen limitadas investigaciones sobre el estudio de GAT para la adsorción de especies catiónicos orgánicas.

Además de PZM y GAT, el RMS es un material lignocelulósico altamente disponible en la región. El cultivo de esta planta es de relevancia en México, cifras del INEGI indican que durante el 2009 fueron cosechadas 29 494 688 toneladas de alfalfa verde en 385 698 hectáreas. Tiemann *et al.* (2002) evaluaron la adsorción de Pb^{+2} en *Medicago sativa* antes y después de un tratamiento alcalino mediante soluciones de NaOH reportando un incremento de 43 a 89 mg g⁻¹. Dudkin *et al.* (2002) aislaron la holocelulosa a partir la parte superior de la planta *Medicago sativa*, que posteriormente fue empleada para la adsorción de los cationes Pb (II), Ca (II) y Fe (III). No obstante, el estudio del empleo de RMS para la adsorción de colorantes ha sido escaso.

En este trabajo se estudió el potencial de los residuos PZM, GAT y RMS como adsorbentes de AM, con la finalidad de proponer estos biomateriales para su aplicación en el tratamiento de aguas residuales contaminada con colorantes.

2.4. Hipótesis

El pericarpio de Zea mays, el residuo de *Medicago sativa* y el bagazo de *Agave tequilana* son materiales capaces de remover el azul de metileno en soluciones acuosas.

2.5. Objetivo general

Evaluar el pericarpio de *Zea mays*, el residuo de *Medicago sativa* y el bagazo de *Agave tequilana* como material adsorbente para su aplicación en la remoción del colorante azul de metileno en soluciones acuosas.

2.6. Objetivos específicos

Para la realización de la presente investigación se propusieron los siguientes objetivos específicos.

1. Caracterizar física y químicamente los adsorbentes.
2. Determinar la capacidad de adsorción de azul de metileno en los biosorbentes seleccionados y el carbón activado comercial.
3. Obtener las cinéticas de adsorción de azul de metileno en los biosorbentes seleccionados y el carbón activado comercial.
4. Evaluar la recuperación del colorante adsorbido y la reutilización de los adsorbentes.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Pretratamiento de los adsorbentes

Los biosorbentes empleados en este estudio fueron GAT (Tequilera “La Gonzaleña”, Gonzales, Tamaulipas), PZM (Harinera “Molinos Azteca”, GRUMA, Guadalupe, Nuevo León) y RMS (Mercado de abastos, San Nicolás de los Garza, Nuevo León). Previo a la caracterización y los estudios de adsorción, los biosorbentes fueron lavados con agua destilada a fin de eliminar impurezas y su fracción soluble. Estos lavados fueron realizados con el objetivo de evitar interferencias en la cuantificación del AM por espectrofotometría UV-Vis. Posteriormente, los adsorbentes fueron secados a 70°C (41900 incubator, Thermolyne) durante 48 h. Posteriormente, los residuos fueron triturados mediante un molino de bolas (BML2, Wisa) durante 24 h y tamizados obteniendo tamaños de partícula que se encuentran en el intervalo de 75 a 150 μm (mallas: 100 y 200). El carbón activado comercial granulado (Jesl) fue molido y similarmente tamizado para su uso como adsorbente de AM.

3.2. Caracterización de los biosorbentes

3.2.1. pH del punto de carga cero

En este estudio se determinó el valor de pH, en el cual, las superficies de GAT, PZM y RMS presentan el mismo número de cargas positivas que de negativas

(pH_{pcc}). El análisis se realizó mediante titulaciones potenciométricas. Diferentes volúmenes de HCl y NaOH 0.1 N (Tabla II), fueron aforadas a 25 mL con una solución de NaCl 0.1 N y agregados a 19 recipientes distintos. Posteriormente a cada recipiente, se le agregó 0.1 g de la biomasa, se le burbujeó nitrógeno gas por 5 min y fue sellado herméticamente. Después de 24 h de agitación a 200 min^{-1} y 25°C , el pH de cada suspensión fue cuantificado (potenciómetro, ORION, 250 A). El experimento se realizó por triplicado, y un blanco fue corrido en condiciones similares pero sin la adición de biomasa.

TABLA II

VOLÚMENES DE SOLUCIONES DE HCl Y NaOH 0.1 N EMPLEADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE CARGA SUPERFICIAL NETA DE LOS BIOSORBENTES.

No.	HCl 0.1 N (mL)	NaOH 0.1 N (mL)	No.	HCl 0.1 N (mL)	NaOH 0.1 N (mL)
1	8	0	11	0	0.2
2	6	0	12	0	0.4
3	4	0	13	0	0.8
4	2	0	14	0	1.2
5	1.6	0	15	0	1.6
6	1.2	0	16	0	2
7	0.8	0	17	0	4
8	0.4	0	18	0	6
9	0.2	0	19	0	8
10	0	0			

Los cambios de pH pueden ser representados en función del volumen de NaOH 0.1 N, donde los volúmenes de HCl 0.1 N (Tabla II) pueden ser interpretados como valores negativos de NaOH 0.1 N. Naturalmente, a un mismo volumen agregado, el experimento con biomasa y el blanco presentan valores diferentes de pH. Dicho de otra manera, un mismo valor de pH para el experimento con biomasa

y el blanco puede ser obtenido a partir de diferentes volúmenes de NaOH 0.1 N. Sin embargo, el valor de pH común para ambos experimentos en el que es requerido un mismo volumen de NaOH 0.1 N, representa el pH_{pcc} del biosorbente. El valor del pH_{pcc} puede ser dilucidado en la intersección con el eje de las ordenadas en la gráfica de distribución de carga superficial. Dicha gráfica presenta la cantidad de iones liberados en función del pH del medio.

Los iones liberados fueron calculados a partir de la Ecuación 1,

$$IL = \frac{(V_b - V_a)(N)}{M} \quad (1)$$

donde IL (mEq g^{-1}) es la cantidad de iones liberados, V_a (mL) y V_b (mL) son los volúmenes de NaOH 0.1 N empleados en el experimento con biomasa y el blanco respectivamente, N (mEq L^{-1}) es la normalidad de la solución de NaOH y HCl, y M (g) es la masa del residuo.

3.2.2. Sitios ácidos y básicos totales

La metodología empleada para cuantificar la cantidad de sitios ácidos totales fue similar a la seguida por De-Oliveira-Brito, *et al.* (2010). Por triplicado, 0.5 g de biomasa fueron agregados a un recipiente con 50 mL de una solución de NaOH 0.01 N (para la determinación de sitio ácidos) o de HCl 0.01 N (para la determinación de sitio básico); posteriormente, fueron mantenidos en agitación continua a 30°C durante 24 h. Después, el sólido fue removido de la suspensión mediante centrifugación a 3,000 min^{-1} por 4 min. La cantidad de sitios ácidos totales fue determinada mediante una titulación por retroceso, cuantificando los mEq de

NaOH remanentes en la solución empleando HCl 0.1 N como valorante y, viceversa para la determinación de sitios básicos totales. Los resultados fueron expresados como mEq de H⁺ o OH⁻ por gramo de biomasa.

3.2.3. Espectrometría de infrarrojo de transformada de Fourier

El espectro FTIR fue obtenido mediante un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (Spectrum One, Perkin Elmer) y fue realizado en el intervalo de 650 a 4,000 cm⁻¹. Los espectros de los biosorbentes fueron analizados antes y después del proceso de adsorción. A excepción del empleo de agua destilada en lugar de una solución de AM, los biosorbentes considerados previos al proceso de adsorción fueron sometidos a condiciones similares a las de los biosorbentes después del proceso ($C_0 = 500 \text{ mg g}^{-1}$ y dosis de biomasa de 1 g L⁻¹; 30°C, pH 8 y 250 min⁻¹ durante 2h).

3.2.4. Microscopia electrónica de barrido

Las micrografías fueron obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) con emisión de campo (JSM 6701F) con el fin de evaluar la superficie de los biosorbentes. Las micrografías fueron obtenidas a 40,000 ampliaciones y un voltaje en el intervalo de 1.5 a 10 KV.

3.2.5. Efecto del pH de la solución sobre la estabilidad de los biosorbentes

La estabilidad de los biosorbentes fue determinada a distintos valores de pH (3 y 11) y fue expresada como porcentaje de peso perdido. Los biosorbentes fueron lavados con agua destilada y secados a 70°C hasta obtener un peso constante. Una masa de 200 mg de cada biosorbente fue agregada a un recipiente con 50 mL de agua destilada. El pH de la solución fue ajustado añadiendo pequeñas cantidades de soluciones de NaOH o HCl 0.01 N. Los recipientes fueron agitados a 250 min⁻¹ y 30°C durante 2 h. Posteriormente, la biomasa fue separada del sobrenadante mediante filtración, y secada a 70°C. Los experimentos fueron realizados por triplicado, y la cantidad de peso perdido fue expresada como porcentaje.

3.2.6. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico fue realizado en un equipo TA Instruments SDT Q600, empleando crisoles de alúmina de 90 µL, a una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹, en un intervalo de 30 a 1,000°C, con un flujo a 100 mL min⁻¹ de gas nitrógeno pureza 5.0.

3.3. Experimentos de adsorción en lote

3.3.1. Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción

El efecto del pH sobre las capacidades de adsorción de PZM, RMS y GAT fue estudiado agregando 50 mg de adsorbente fue agregada a un recipiente con 50 mL de una solución de AM (Merck) de 50 mg L⁻¹. Posteriormente, las suspensiones

preparadas se mantuvieron en agitación a 250 min^{-1} , 30°C y diferentes valores de pH (3, 5, 7, 8, 9 y 11) durante 1.5 y 24 h. El pH fue monitoreado durante el experimento (potenciómetro, ORION, 250 A) y ajustado añadiendo pequeñas cantidades de NaOH y HCl 0.1 N. Durante 2 minutos, las muestras fueron centrifugadas a $10,000 \text{ min}^{-1}$ con el objetivo de separar el sólido del sobrenadante. La concentración del colorante en el sobrenadante fue determinada mediante técnicas espectrofotométricas (espectrofotómetro UV-Vis Varian, Cary 50 scan) a una longitud de onda de 665 nm (longitud de onda de máxima absorción de AM). Estos experimentos fueron elaborados por duplicado. Además de estos experimentos, fueron procesados simultáneamente controles negativos (sin biomasa) así como controles sin AM (agua destilada al pH de trabajo); los primeros con el objetivo de descartar interferencias causadas por la adsorción en el recipiente utilizado y la impureza del AM, y los segundos con la finalidad de evaluar y considerar las interferencias causadas por la absorción de la fracción soluble de PZM, GAT y RMS a la longitud de onda seleccionada.

La capacidad de adsorción del colorante para todos los estudios fue calculada usando la Ecuación 2,

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (2)$$

donde q (mg g^{-1}) es la capacidad de adsorción, C_0 (mg L^{-1}) y C_t (mg L^{-1}) corresponden a la concentración del colorante en fase líquida, inicial y a tiempo t , respectivamente; V (L) es el volumen de la solución y M (g) es la masa del adsorbente.

3.3.2. Isotherma de adsorción

Las isothermas de adsorción fueron obtenidas a partir de datos experimentales en el equilibrio. Una masa de 50 mg de biomasa o carbón activado comercial fue agregada a recipientes con 50 mL de una solución de AM (5, 10, 20, 40, 100, 200, 300, 400 y 500 mg L⁻¹). Posteriormente, el recipiente se mantuvo en agitación a 250 min⁻¹, el pH 8 (pH que presentó mayores capacidades de adsorción en experimentos previos) durante 120 min. Experimentos previos revelaron tiempos de equilibrio menores a 30 min. Las temperaturas empleadas en estos experimentos fueron 25, 35 y 45°C. Las muestras se centrifugaron a 10,000 min⁻¹ durante 2 min y posteriormente la capacidad de adsorción fue calculada a partir de la Ecuación 2. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

3.3.2.1. Modelos de isoterma de adsorción

Los datos experimentales de las pruebas de adsorción en el equilibrio fueron analizados mediante los modelos de isothermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Temkin. El modelo de Langmuir (Langmuir, 1916) está basado en la premisa de que la adsorción máxima de un material corresponde a una monocapa saturada de adsorbato en la superficie del adsorbente. Por otro lado, el modelo de Freundlich (Freundlich, 1906) es una ecuación empírica que supone una adsorción heterogénea debido a la diversidad de sitios adsorción. Y por último, el modelo de Temkin (Temkin y Pyzhev, 1940) considera el efecto de interacciones indirectas adsorbato-adsorbente y supone que a causa de estas interacciones, el calor de adsorción de todas las moléculas en las capas decrece con la cobertura linealmente.

Estos tres modelos, Langmuir, Freundlich y Temkin, son presentados en las ecuaciones 3, 4, y 5 respectivamente,

$$q = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$q = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

$$q = B \ln A + B \ln C_e \quad (5)$$

donde q (mg g^{-1}) es la capacidad de adsorción y C_e (mg L^{-1}) es la concentración de la solución, ambas en el equilibrio. Los parámetros del modelo de Langmuir (Ecuación 3), q_m (mg g^{-1}) y K_L (L mg^{-1}), son constantes relacionadas con la capacidad máxima de adsorción y la energía de adsorción, respectivamente. Similarmente, los parámetros K_F ($\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$), un indicador de la capacidad de adsorción, y n , que está relacionada con de la intensidad de adsorción, son dos constantes que se presentan en el modelo Freundlich (Ecuación 4). En modelo de Temkin (Ecuación 5) se presentan las constantes A (J mol^{-1}) y B (J mol^{-1}) que están relacionadas con el calor de adsorción, siendo A una constante del modelo de Temkin y B calculado a partir de $B = RT/b$, donde R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T (K) la temperatura absoluta y b una constante del modelo de Temkin.

Los parámetros de los modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich y Temkin fueron determinados mediante una regresión no lineal utilizando los datos experimentales y la herramienta Solver de Excel®. La función objetivo utilizada para el ajuste de los modelos, el Error cuadrático medio (*Error*), se muestra en la Ecuación 6:

$$Error = \frac{\sum_{i=1}^n (q_{ci} - q_i)^2}{n} \quad (6)$$

donde, q (mg g^{-1}) es la capacidad de adsorción experimental, q_c (mg g^{-1}) es la capacidad de adsorción estimada del modelo, y n es el número de datos experimentales.

3.3.3. Cinética de adsorción

Para evaluar el comportamiento de la adsorción en función del tiempo, se llevaron a cabo varios experimentos de cinética de adsorción. Dichos experimentos consistieron en agregar 50 mg de biomasa o carbón activado comercial a un recipiente con 50 mL de una solución de AM (5, 100 y 500 g L^{-1}). Posteriormente, la suspensión se mantuvo en agitación a 250 min^{-1} , 35°C y pH 8 durante diferentes tiempos de contacto (1, 3, 5, 10, 20, 40, 80 y 120 min). En seguida, las muestras fueron centrifugadas a 10,000 min^{-1} por 2 min y, al igual que en secciones anteriores, las capacidades de adsorción fueron calculadas utilizando la Ecuación 2. Todos los experimentos fueron realizados por triplicado.

3.3.3.1. Modelos cinéticos

El orden de la reacción, y con ello, el valor de parámetros cinéticos fueron obtenidos analizando los datos experimentales de la cinética mediante los modelos de pseudo primer orden (Lagergren, 1898), pseudo segundo orden (McKay y Ho, 1999) y el modelo de difusión intrapartícula (Weber y Morris, 1963). Los modelos de pseudo primer y segundo orden son modelos empíricos que consideran la

transferencia de masa externa, la difusión intrapartícula y la adsorción en el sitio. El modelo de Weber y Morris se basa en que la velocidad de adsorción presenta como paso limitante el proceso de difusión intraparticular, el cual es un transporte del adsorbato del bulk de la solución hacia el interior de la partícula sólida. Los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden, y el modelo de difusión intraparticular son presentados en las ecuaciones 7, 8 y 9, respectivamente,

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (7)$$

$$q_t = \frac{(q_e^2 K_2 t)}{(1 + q_e K_2 t)} \quad (8)$$

$$q_t = K_i t^{1/2} + I \quad (9)$$

donde q_e (mg g^{-1}) y q_t (mg g^{-1}) son las cantidades de la especie adsorbidas por unidad de masa en el equilibrio y a tiempo t , respectivamente; K_1 (min^{-1}), K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) y K_i ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) son las constantes de velocidad de los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intraparticular, respectivamente; y I (mg g^{-1}) la intersección.

Al igual que en los modelos de isothermas de adsorción (sección 3.3.2.1.), el ajuste de los tres modelos cinéticos y, por lo tanto, el valor de sus parámetros cinéticos, fueron obtenidos a partir de una regresión no lineal utilizando la herramienta Solver incluida en Excel®, minimizando el Error cuadrático medio (Ecuación 6) entre los datos experimentales y predichos.

3.3.4. Reutilización de los biosorbentes

La reutilización de los biosorbentes fue evaluada mediante ciclos de adsorción-desorción en sistemas en lote. En primera instancia, se determinó el eluente utilizado en los ciclos de adsorción-desorción. La elección consistió en agregar 10 mg del adsorbente y 10 mL de una solución de AM (50 mg L^{-1}) a un tubo de ensayo de 13 x 150 (con tapa rosca). Posteriormente, la suspensión fue mantenida a un pH de 8, una agitación constante a 250 min^{-1} y 30°C . Después de 120 min de contacto, el líquido fue removido mediante centrifugación a $3,000 \text{ min}^{-1}$ durante 4 min. Posteriormente, después de un lavado con agua pH 8 se agregó un volumen de 10 mL del eluente a comparar (agua destilada, etanol al 10%, etanol al 50%, NaOH 0.01 N, HCl 0.05 N o HCl 0.1 N). Finalmente, después de un lapso de 120 min en condiciones de agitación y temperatura similares a las del proceso de adsorción (250 min^{-1} , 30°C), el sólido fue separado del sobrenadante mediante una centrifugación a $3,000 \text{ min}^{-1}$ durante 4 minutos. La concentración del sobrenadante del proceso de desorción, al igual que el del proceso de adsorción, fueron determinadas mediante espectrofotometría UV-Vis. El porcentaje de desorción fue calculado en base a la cantidad de AM previamente acumulada en la biomasa.

En los ciclos de adsorción-desorción fue empleado el eluente que presentó los mejores porcentajes de remoción (HCl 0.05 N) y se repitió varias veces el proceso de adsorción y desorción descrito anteriormente, donde, después de cada desorción, el material fue lavado nuevamente con el objetivo de eliminar el exceso de ácido.

3.4. Disposición de los residuos

Los residuos generados durante la realización del proyecto de investigación se dispusieron y clasificaron de acuerdo a las características de los mismos. Para tal fin se utilizarán los recipientes proporcionados por el departamento de manejo y control de residuos de laboratorio de la Facultad de Ciencias Químicas, mismo que llevó a cabo las labores pertinentes de almacenaje previo a la disposición final de los residuos.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de los biosorbentes

En el presente trabajo se realizó una caracterización fisicoquímica de los materiales adsorbentes seleccionados, lo cual permite evaluar de manera integral la adsorción de AM sobre su superficie. Una parte de la caracterización consistió en identificar el pH_{pcc} de los materiales adsorbentes. La Figura 4 muestra la cantidad de iones liberados (mEq g^{-1}) en función del pH del medio, en donde la intersección con el eje de las ordenadas indica el valor de pH_{pcc} de cada biosorbente. Los valores de pH_{pcc} fueron 3.6, 5.0 y 6.9 para PZM, GAT y RMS, respectivamente. Los adsorbentes presenta una carga neta superficial, en función del tipo y cantidad de grupos funcionales, y del pH de la solución (Leyva, 2007). A valores de pH superiores al pH_{pcc} , la superficie de los biosorbentes adquiere una carga neta negativa. Por el contrario, la superficie de los biosorbentes presenta una carga neta positiva a valores de pH inferiores al pH_{pcc} .

Además del pH_{pcc} , la cantidad de sitios ácidos y básicos totales presentes en los biosorbentes fue determinada mediante titulaciones potenciométricas (Tabla III). Los biosorbentes presentaron un mayor contenido de sitios ácidos totales que de básicos, lo cual sugiere que presentan una mayor eficiencia para remoción de especies catiónicas (e.g. colorantes básicos) que de aniónicas. Sin embargo, la hidrólisis parcial en algunos de los componentes de los biosorbentes como la lignina y proteína (en el caso de RMS) podría consumir parte de los iones hidroxilo

empleados en la titulación por retroceso y, debido a esto, la diferencia entre sitios ácidos y sitios básicos totales sea más pronunciada. Esto podría explicar que los biosorbentes, aun teniendo una distribución de carga neta superficial con diferencias considerables, presenten un contenido similar de sitios ácidos y básicos totales.

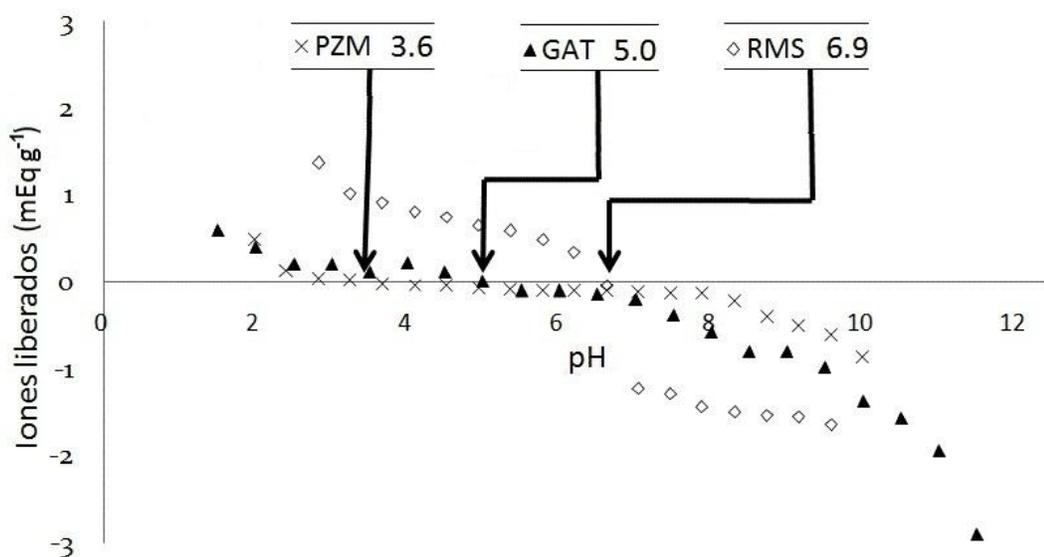


Figura 4. Distribución de carga superficial neta del pericarpio de *Zea mays* (PZM), bagazo de *Agave tequilana* (GAT) y residuo de *Medicago sativa* (RMS).

TABLA III

SITIOS ÁCIDOS Y BÁSICOS TOTALES DE LOS ADSORBENTES

Adsorbente	Sitios ácidos totales (mEq g ⁻¹)	Sitios básicos totales (mEq g ⁻¹)
PZM	0.82 ± 0.015	0.18 ± 0.003
RMS	0.78 ± 0.028	0.18 ± 0.008
GAT	0.87 ± 0.003	0.04 ± 0.025

PZM, pericarpio de *Zea mays*; RMS, residuo de *Medicago sativa*; GAT, bagazo de *Agave tequilana*.

La figura 5 muestra los espectros de FTIR de AM y de los biosorbentes antes (RMS, PZM y GAT) y después del proceso de adsorción (RMS-AM, PZM-AM y GAT-AM). Por tratarse de materiales lignocelulósicos, los espectros presentan bandas correspondientes a los movimientos de flexión de los enlaces glucosídicos a 1243 y 1032 cm^{-1} , así como bandas características de grupos hidroxilo a 3287 y 1032 cm^{-1} , y bandas asociadas a compuestos aromáticos a 801 cm^{-1} debido a movimientos de flexión fuera del plano del enlace C-H, y a 1540 cm^{-1} (apreciable en algunos casos) y 1606 cm^{-1} debido a movimientos de tensión de C=C. Además, los espectros de los biosorbentes presentan bandas que pueden ser atribuidas al ácido carboxílico (1714 y 1032 cm^{-1}), ión carboxilato (1348 y a 1606 cm^{-1}) y al grupo amino (1243 y 1032 cm^{-1}).

El espectro FTIR del AM (Figura 5), de manera similar a los espectros de los biosorbentes, muestra bandas asociadas al grupo aromático. No obstante, la banda a 1485 cm^{-1} puede ser debida tanto al movimiento del enlaces C=C como a la presencia del ión amonio. Similarmente, las bandas a 801-857 cm^{-1} pueden ser asociadas al movimiento del enlace N-H y al movimiento de C-H de los anillos aromáticos. No obstante, estas dos bandas no son evidentes en los espectros de los materiales después del proceso de adsorción, lo cual puede ser debido a su desplazamiento a otras longitudes de onda. Es posible que las vibraciones de los grupos involucrados presenten un cambio de frecuencia, lo que sería evidencia de su participación en la formación del enlace de adsorción. Resultados similares fueron reportados por Akar *et al.*, (2009), en el empleo de bayas de *Pyracantha coccínea* para la adsorción de AM.

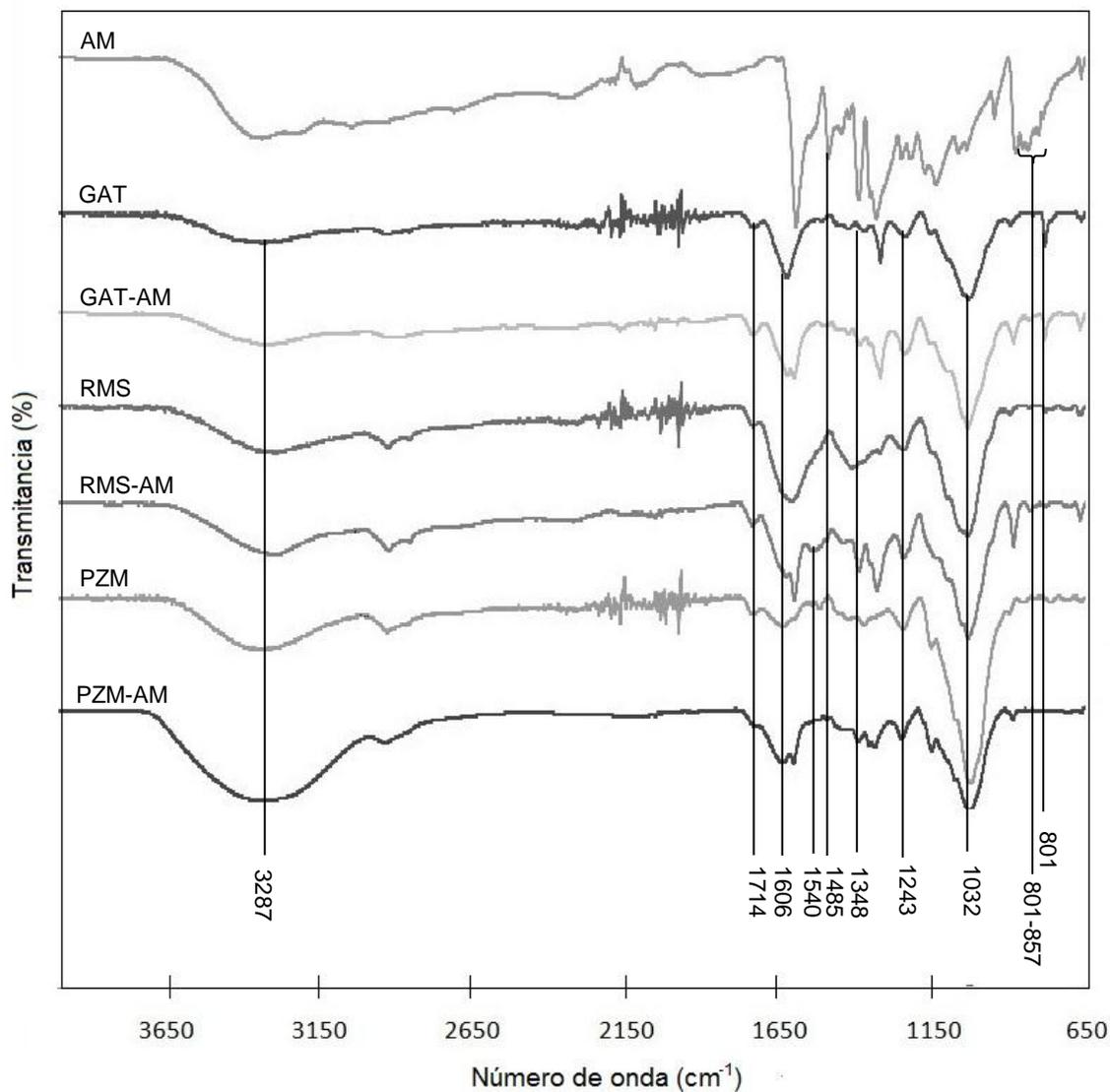


Figura 5. Espectro FTIR de azul de metileno (AM) y de los adsorbentes (GAT, RMS y PZM) antes y después del proceso de adsorción (GAT-AM, RMS-AM y PZM-AM).

En las micrografías de SEM de PZM, GAT y RMS (Figura 6) a 40,000 aumentos, se puede observar que la superficie del PZM presenta una mayor rugosidad que las del GAT y el RMS. El PZM experimenta una severa degradación de su estructura durante el proceso de nixtamalización (López *et al.*, 2003), por lo que su rugosidad es probablemente acentuada como resultado de este proceso. Degradaciones dentro de la matriz lignocelulósica podrían aumentar la tortuosidad

de los materiales y por lo tanto, aumentar el tiempo en que el sistema de adsorción alcanza el equilibrio.

En este estudio se evaluó la estabilidad térmica los biosorbentes así como su estabilidad frente a medios ácidos y alcalinos. De manera general, los biosorbentes presentaron una mayor estabilidad a valores de pH ácidos que a básicos (Tabla IV). A pH 11, el GAT presentó un menor porcentaje de peso perdido (3.33 ± 1.07) que PZM (15.62 ± 5.7) y RSM (5.72 ± 1.83). Los componentes, lignina y hemicelulosa presentan una mayor susceptibilidad a la hidrólisis alcalina que la celulosa (Marques, 2010), por lo que la mayor estabilidad del GAT puede ser atribuida al mayor contenido de este último. En la Tabla V se puede observar el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina en materiales semejantes a los empleados en este estudio. Los materiales semejantes a GAT (*Agave lechuguilla*, *Agave fourcroudes* y *Agave salmiana*) presentan un porcentaje mayor de celulosa que los otros residuos lignocelulósicos. La celulosa puede conferir estabilidad a estos residuos, no obstante, la lignina, la hemicelulosa y las proteínas generalmente presentan un mayor contenido de sitios ácidos, los cuales son indispensables para la remoción de especies catiónicas durante la adsorción por intercambio iónico. En un estudio realizado por García-Reyes y Rangel-Mendez (2009) se reportó que en residuos como paja de avena, paja de sorgo y *Agave salmiana*, la hemicelulosa y la lignina contribuyen en mayor proporción que la celulosa a la adsorción del Cr (III). Por otro lado, en estudios realizados por Bouhdadi *et al.* (2011) se reportó que la celulosa presentó una limitada capacidad máxima de adsorción de AM (0.141 mg g^{-1}).

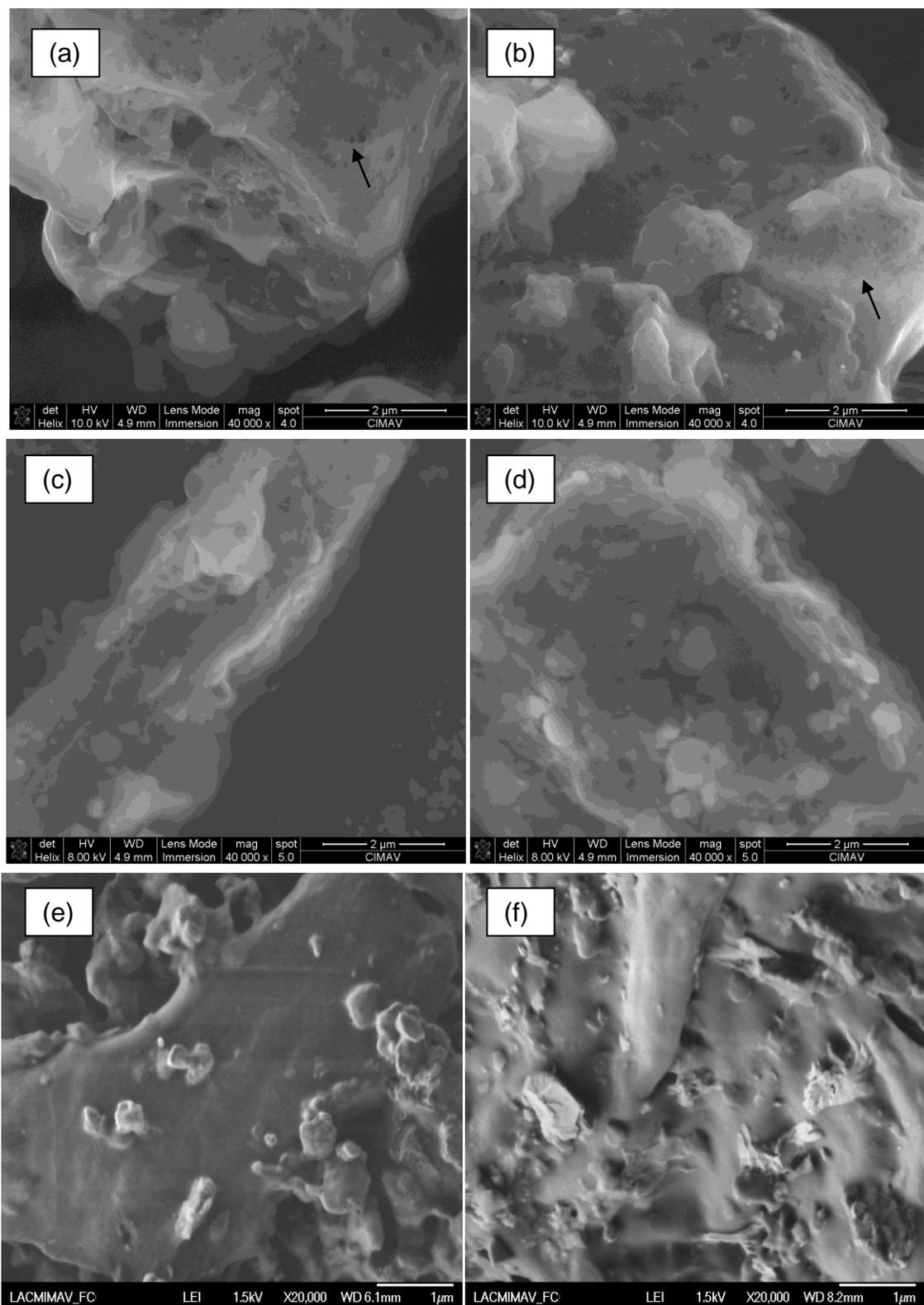


Figura 6. Micrografías de SEM de pericarpio de *Zea mays* (a, b), bagazo de *Agave tequilana* (c, d) y residuo de *Medicago sativa* (e, f) (40,000 aumentos).

TABLA IV
EFECTO DEL pH SOBRE LA ESTABILIDAD DE LOS BIOSORBENTES

Biosorbente	Porcentaje de peso perdido	
	pH 3 (%)	pH 11 (%)
PZM	4.9 ± 1.87	15.62 ± 5.7
RMS	3.53 ± 3.52	5.72 ± 1.83
GAT	2.52 ± 1.14	3.33 ± 1.07

PZM, pericarpio de *Zea mays*; RMS, residuo de *Medicago sativa*; GAT, bagazo de *Agave tequilana*.

En la Figura 7 se presenta el análisis térmico diferencial y termogravimétrico de cada uno de los materiales. El termograma así como la derivada del termograma (DTG) muestran que RMS y GAT presentaron una estabilidad térmica hasta 130°C, y hasta 200°C en el caso de PZM. Las diferencias constitutivas de los biosorbentes, PZM, GAT y RMS son evidenciadas en el termograma y el DTG. Las picos en el DTG alrededor de 240, 300 y 350°C corresponden a la degradación de los macrocomponentes lignina, hemicelulosa y celulosa, respectivamente (Silva *et al.*, 2009). La intensidad de estas bandas revela la diferencia porcentual de estos tres macrocomponentes presentes en los biosorbentes. Finalmente, el análisis térmico diferencial revela la naturaleza exotérmica del proceso alrededor de 300°C y la endotérmica a 350°C.

TABLA V
PRINCIPALES COMPONENTES DE DIVERSOS MATERIALES
LIGNOCELULÓSICOS

Material	Composición (Peso %)					Referencia
	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina	Proteína	Otros	
<i>Agave lechuguilla</i>	79.8	3-6	15-3	-	2-4	(Vieira <i>et al.</i> , 2002)
<i>Agave fourcroides</i>	77.6	5-7	13.1	-	3.6	(Vieira <i>et al.</i> , 2002)
<i>Agave salmiana</i>	47.3	12.8	10.1	-	29.8 ^a	(García-Reyes y Rangel-Mendez, 2009)
Alfalfa	21.8	25.5	12.3	12.8	40.4	(Dudkin <i>et al.</i> , 2000)
Pericarpio de maíz crudo	-	67	-	-	-	(López <i>et al.</i> , 2003)
Pericarpio de maíz	24.1 ^b	-	4 ^c	9.5	-	(Yoshida <i>et al.</i> , 2010)

^a, extraíbles; ^b, soluble en ácido; ^c, tipo α .

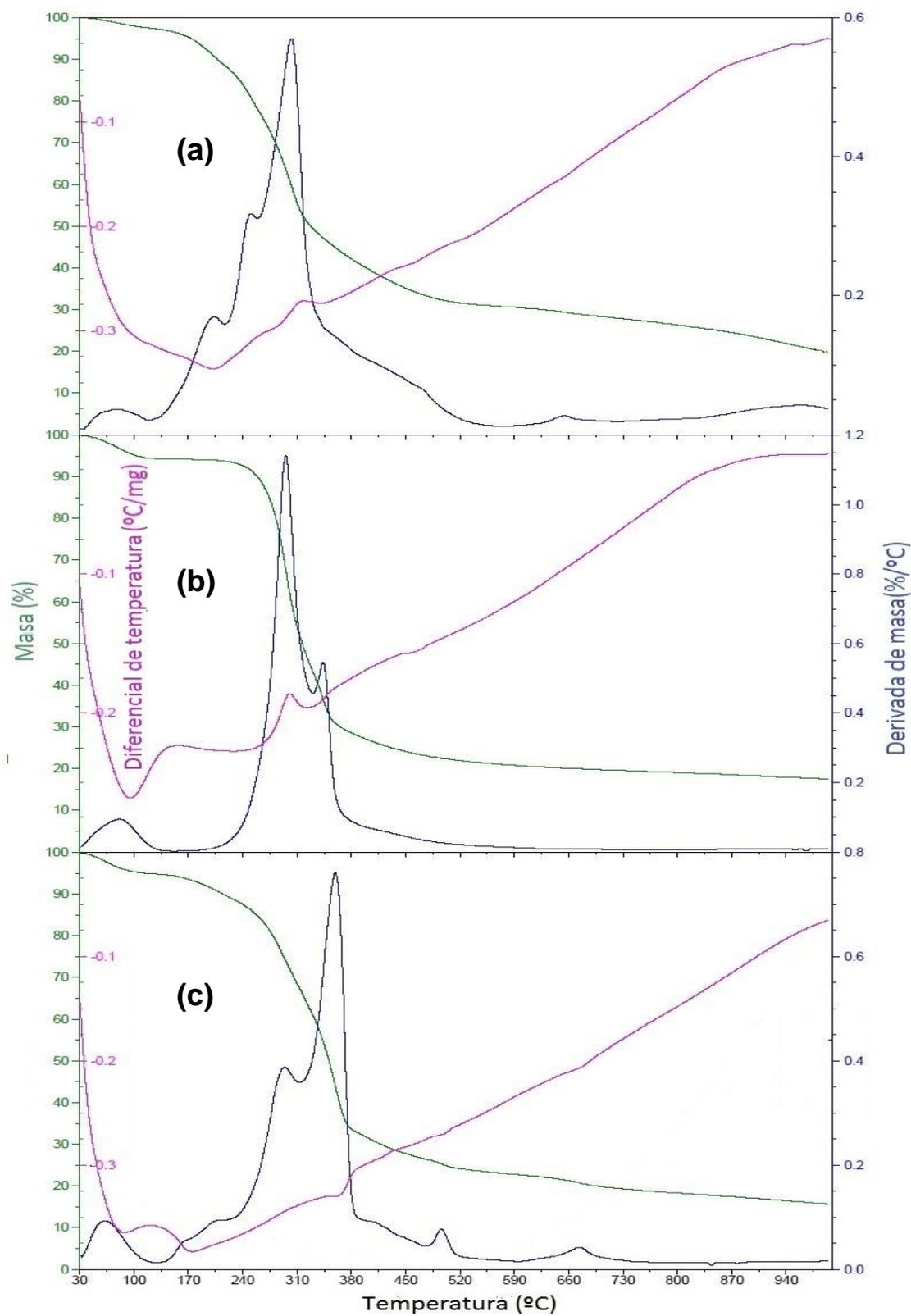


Figura 7. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico de: a) residuo de *Medicago sativa*, b) pericarpio de *Zea mays* y c) bagazo de *Agave tequilana*.

4.2. Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción

El pH del medio es uno de los factores más importantes que intervienen en la adsorción de contaminantes en soluciones acuosas. Este parámetro influye en la distribución de las especies del adsorbato así como en la ionización de los grupos funcionales sobre la superficie del adsorbente. Por esta razón, los experimentos de adsorción a diferentes valores de pH pueden reflejar la naturaleza de la interacción fisicoquímica entre las especies del adsorbato y los grupos funcionales sobre la superficie del adsorbente.

En la Figura 8 se presentan las capacidades de adsorción de los biosorbentes seleccionados en este estudio en función del pH del medio (3, 5, 7, 8, 9 y 11) y del tiempo de contacto (1.5 h y 24 h). Se puede observar que a pH 3 fueron obtenidas las menores capacidades de adsorción. Esto puede ser atribuido a una mayor competencia entre los iones hidronio y los cationes de AM por los sitios de adsorción en la superficie del biosorbente. En el intervalo de pH de 7 a 8, la capacidad de adsorción del RMS presentó un mayor incremento que el PZM y el GAT. El RMS presentó un pH_{pcc} (6.9) mas próximo al intervalo de pH entre 7 y 8 y, por lo que el mayor aumento de la capacidad de adsorción corresponde a un mayor incremento en el número de sitios con carga negativa. A valores de pH de la solución superiores al pH_{pcc} predomina el número de cargas negativas sobre las positivas y, por ende, la factibilidad del proceso de adsorción de AM mediante intercambio iónico aumenta. Las mayores capacidades de adsorción fueron obtenidas a $pH > 5$ para GAT y PZM y a $pH > 8$ para RMS. Más específicamente, la mejor capacidad de adsorción fue obtenida a pH 11 para los tres adsorbentes. Sin

embargo, a condiciones alcalinas la biosorbentes pueden ser hidrolizados (Tabla IV) y la estructura del colorante puede ser afectada. La absorptividad del AM a pH 11 presentó menores valores que a otros pH de medio (Apéndice A). Además, la Figura 9, la cual muestra los espectros de absorción (región UV-Vis) del AM a distintos valores de pH (1, 2, 7, 9, 10, 11 y 12), muestra que a valores pH del medio ≥ 10 se presentó una menor absorción a 665 nm (longitud de onda de máxima absorción del AM). La lentitud del cambio de color y la incapacidad de restaurar del color original de la solución de AM mediante un ajuste de pH, descartan la ionización como causa de este fenómeno. Derivados del colorante como Azure A y Azure B (Figura 10), presentan longitudes de onda de máxima adsorción a 500 y 503 nm respectivamente (Mills *et al.*, 2011). El decremento de la absorción a longitudes de onda entre 600 y 606 nm no fue proporcional al presentado a 665 nm, lo que sugiere un desplazamiento hipsocrómico de la longitud de onda de máxima absorción de la solución y la formación de estos compuestos.

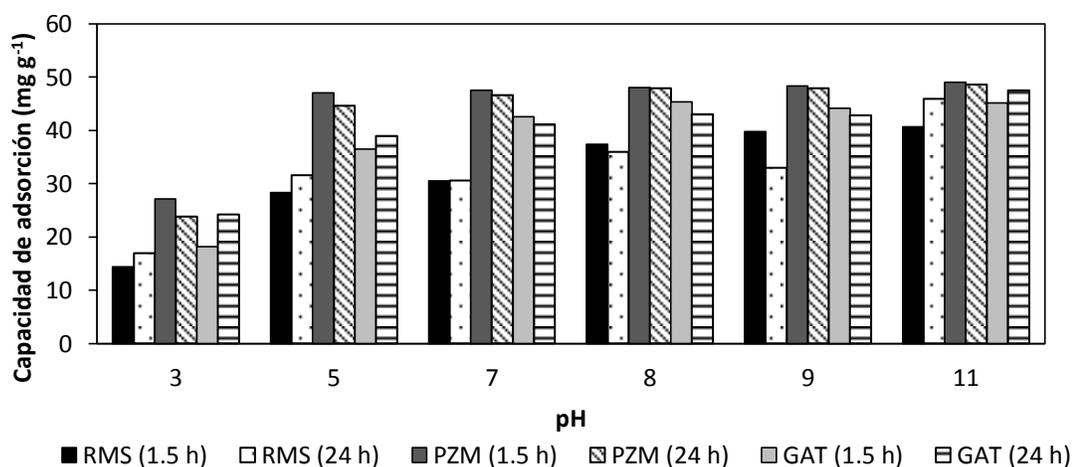


Figura 8. Efecto del pH y tiempo de contacto sobre las capacidades de adsorción de azul de metileno en pericarpio de *Zea mays* (PZM), bagazo de *Agave tequilana* (GAT) y residuo de *Medicago sativa* (RMS) ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, dosis de biomasa de 1 g L^{-1} y 30°C).

Todo lo anterior sugiere que la estabilidad estructural de la molécula de AM en solución acuosa se ve comprometida a valores de pH alcalinos, y es congruente con los estudios realizados por Mills *et al.* (2011), donde se reportan escisiones en la estructura a partir de un valor de pH de 9.5. Probablemente, los iones hidroxilo inducen la degradación como nucleófilos atacando los átomos de nitrógeno del grupo amino.

Los cambios de absorptividad mencionados interfieren con la metodología del presente trabajo debido a que después del proceso de adsorción, la disminución de la concentración del AM no puede ser solamente atribuida a la remoción del colorante. Experimentos posteriores fueron realizados a pH 8 debido a que a este valor de pH los tres biosorbentes presentaron también altas capacidades de adsorción, y las soluciones de AM no presentaron cambios de absorptividad.

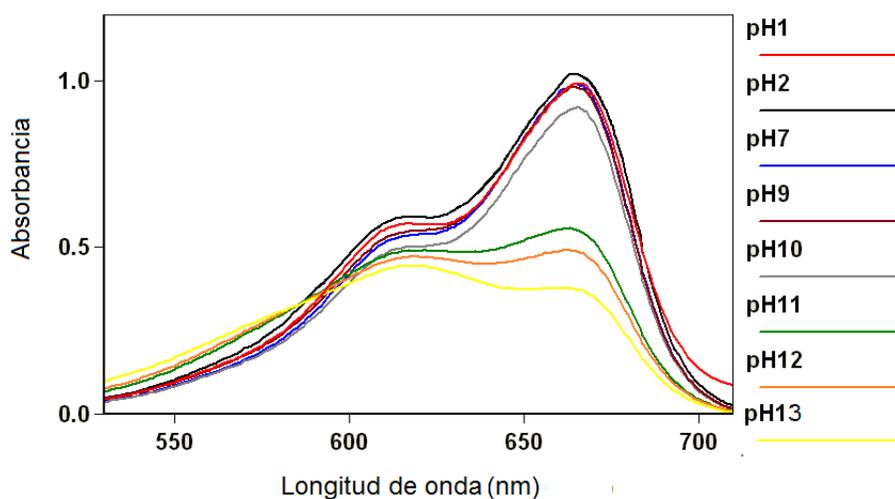


Figura 9. Absorción de azul de metileno a distintos valores pH del medio.

A diferencia del pH, el tiempo no es un factor significativo (IC 95%) en el intervalo de 1.5 a 24 h (Apéndice B), lo cual sugiere que el equilibrio del sistema se presenta a tiempos de contacto menores a 1.5 h. Considerando este tiempo de contacto, los experimentos de adsorción en el equilibrio fueron realizados durante un tiempo de contacto de 2 h.

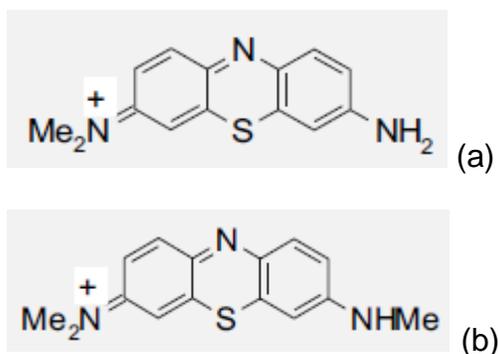


Figura 10. Estructuras de Azure A (a) y Azure B (b).

4.3. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción básicamente describen la capacidad de adsorción como una función de la concentración del adsorbato, y son críticas en la optimización de procesos de adsorción. La Figura 11 presenta las isotermas de adsorción de RMS, PZM y GAT a diferentes temperaturas (25, 35 y 45°C). A diferencia de PZM y GAT, RMS presentó una ligera forma sigmoideal, es decir, a concentraciones menores fueron obtenidos menores porcentajes de remoción de AM (68-75.8, 59.7-63.6 y 61.4-71.1% a 25, 35 y 45°C respectivamente, y $C_0 = 5-40$ mg L⁻¹) que a concentraciones iniciales medias (76.4, 71.6 y 71.7% a 25, 35 y 45°C, respectivamente, y $C_0 = 100$ mg L⁻¹). La curva sigmoideal suele presentarse cuando

en el sistema, el adsorbato es una sustancia orgánica no polar o un tensoactivo, debido a que se presenta un mecanismo de adsorción denominado adsorción cooperativa (Limousin, 2006). Sin embargo al pH de trabajo (pH 8), las moléculas de AM se encuentran mayoritariamente en estado catiónico y el AM no es considerado un tensoactivo. Es posible que la fracción soluble (sales inorgánicas, aniones orgánicos como la clorofila, entre otros) restrinja las interacciones entre el AM y el RMS, sobre todo a concentraciones iniciales menores donde la proporción AM/fracción soluble es menor. El RMS fue sometido a un segundo lavado con agua destilada, que a diferencia del primero, fue realizado después del proceso de molienda. La Figura 12 presenta una isoterma de adsorción a 25°C donde el adsorbente empleado fue RMS lavado dos veces. La capacidad de adsorción presentó un incremento a bajas concentraciones iniciales y, por ende, la forma sigmoideal no es evidente. Los porcentajes de remoción de AM aumentaron de 75.8, 68.2, 95.1, 67.7 y 76.4% a 93.1, 90.1, 85.1, 87.4 y 82.7% a concentraciones iniciales de 5, 10, 20, 40 y 100 mg L⁻¹, respectivamente. El empleo de NaOH 0.01 N y HCl 0.01 N como soluciones de lavado no presentó un incremento considerable sobre las capacidades de adsorción comparado con el empleo de agua destilada durante el segundo lavado (Apéndice C).

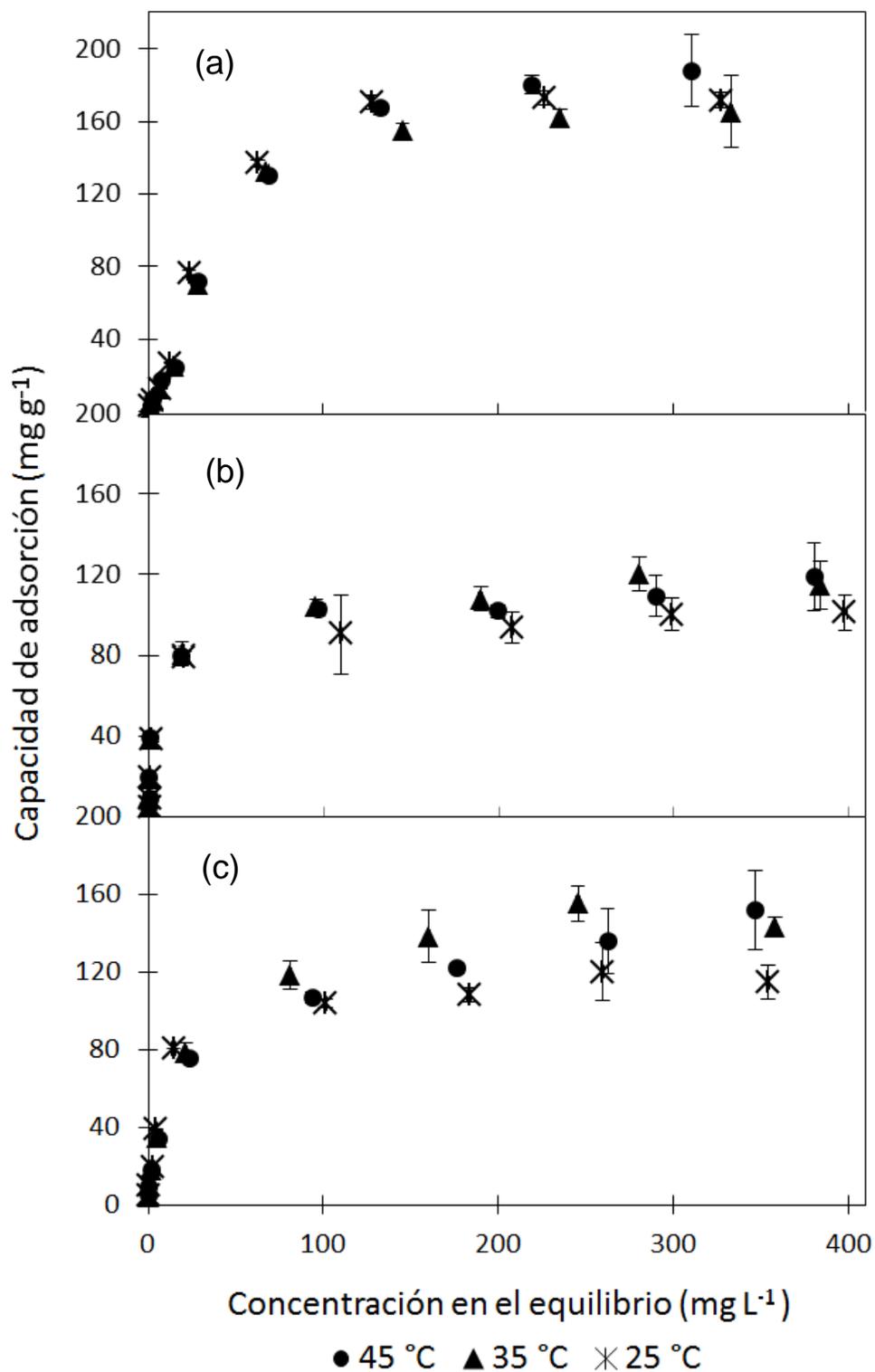


Figura 11. Isotermas de adsorción de azul de metileno en: a) residuo de *Medicago sativa*, b) pericarpio de *Zea mays* y c) bagazo de *Agave tequilana*, a 25, 35 y 45 °C (pH 8 y dosis de biomasa de 1 g L^{-1}).

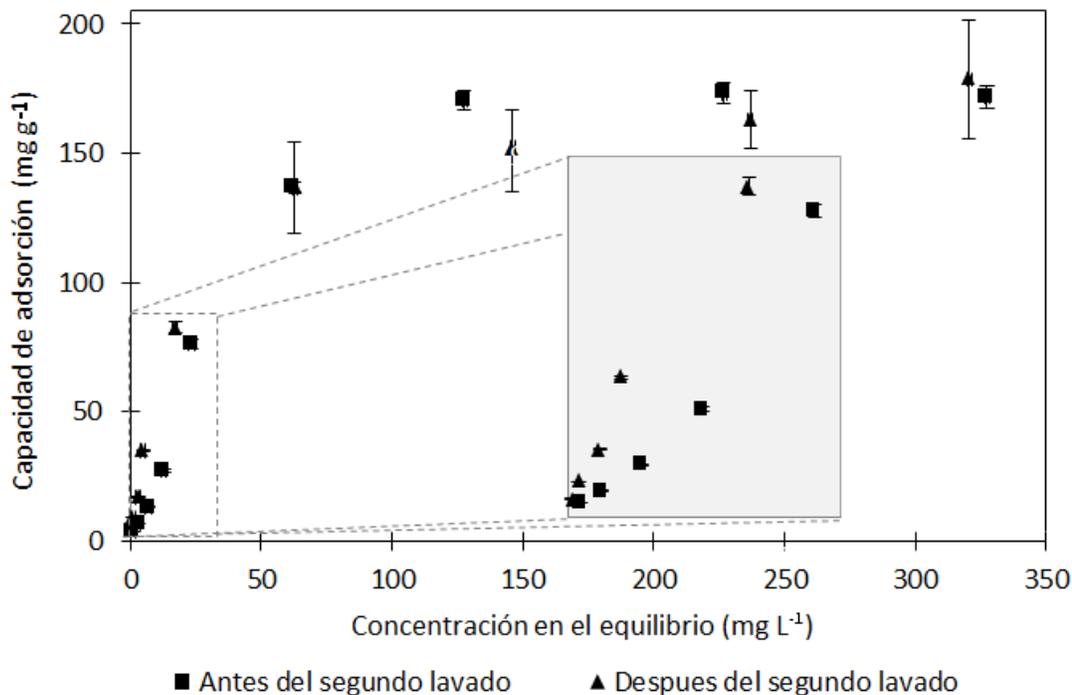


Figura 12. Efecto del segundo lavado sobre la capacidad de adsorción del residuo de *Medicago sativa* (pH 8, 25°C y dosis de biomasa de 1 g L⁻¹).

Los datos experimentales presentados en la Figura 11 fueron utilizados para estimar los parámetros de los modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich y Temkin. Los parámetros de adsorción son útiles en la predicción de capacidades de adsorción y comparación de diversos adsorbentes y, por consiguiente, indispensables en el diseño de sistemas de adsorción. La Tabla VI muestra los parámetros de cada modelo así como el error calculado a partir de su ajuste a los datos experimentales. Los modelos y los datos experimentales de cada isoterma pueden ser observados gráficamente en el Apéndice D. De acuerdo al error de cada modelo, la mayoría de las isotermas de adsorción fueron descritas mejor por el modelo de Langmuir. Este modelo asume lo siguiente: a) la adsorción ocurre en

sitios localizados en la superficie, b) cada uno de estos sitios pueden formar enlaces con solo una molécula de la adsorbato, c) la energía de enlace es la misma en cada sitio, y por último, d) no existe interacción entre las moléculas adsorbidas (Cooney, 1999). Estas condiciones generalmente corresponden a una capa monomolecular completa del adsorbato en la superficie del adsorbente. Las isothermas de PZM a 35°C y GAT a 45°C, fueron la excepción a este modelo, donde la isothermas a 35°C fue mejor representada por el modelo de Temkin (Error 56.4 mg²g⁻²) y la isoterma a 45°C por el modelo de Freundlich (Error 46,4 mg²g⁻²). No obstante, el ajuste al modelo de Langmuir presentó valores de error muy cercanos (Error 57.9 y 57.6 mg²g⁻² para PZM y GAT, respectivamente).

La Tabla VI muestra los valores estimados de la capacidad máxima de adsorción (q_m) que presentaron los biosorbentes seleccionados a diferentes temperaturas: 210.7 mg g⁻¹ (25°C), 202.6 mg g⁻¹ (35°C) y 238.2 mg g⁻¹ (45°C) para el RMS; 135.1 mg g⁻¹ (25°C), 156.2 mg g⁻¹ (35°C) y 147.1 mg g⁻¹ (45°C) para GAT; y 97.0 mg g⁻¹ (25°C), 110.9 mg g⁻¹ (35°C) y 107.0 mg g⁻¹ (45°C) para PZM. De manera general, la capacidad máxima de adsorción aumentó con el incremento de la temperatura. Para propósitos comparativos, un carbón activado comercial (CA) fue utilizado como adsorbente de AM bajo similares condiciones de operación presentando una capacidad máxima de adsorción de 424.9 mg g⁻¹ a 45°C (Tabla VI; Apéndice D). Los biosorbentes seleccionados, aun siendo materiales no pirolizados, presentaron capacidades máximas de adsorción que a las mejores condiciones equivalen al 56.0%, (RMS) 37.7% (GAT) y 30.1% (PZM) de la capacidad máxima de adsorción del carbón activado comercial. La Figura 13 muestra las capacidades máximas de adsorción reportadas para diversos residuos agroindustriales. En esta

figura se puede observar que RMS, PZM y GAT presentaron capacidades máximas de adsorción de AM evidentemente superiores a un gran número de residuos. Como ya se mencionó anteriormente (sección 4.1), las diferencias constitutivas de los residuos agroindustriales pueden afectar drásticamente la disponibilidad y cantidad de los sitios de adsorción, debido a que algunos polímeros estructurales como lignina, hemicelulosa y proteínas pueden contener sitios ácidos que favorezcan la adsorción de especies catiónicas como el AM.

TABLA VI
PARÁMETROS DE LOS MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Adsorbente, T (°C)	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	$Error$ (mg ² g ⁻²)	n	K_F mg g ⁻¹ (L mg ⁻¹) ^{1/n}	$Error$ (mg ² g ⁻²)
RMS, 25	210.7	0.0221	142.6	2.36	17.34	615.5
RMS, 35	202.6	0.0186	110.1	2.23	14.12	471.7
RMS, 45	238.2	0.0148	76.1	2.07	13.18	400.1
PZM, 25	97.0	0.3226	21.49	4.36	27.85	150.5
PZM, 35	110.9	0.3155	57.87	4.40	32.93	103.8
PZM, 45	107.0	0.3863	93.61	4.60	33.61	113.0
GAT, 25	135.1	0.0832	112.90	3.19	23.69	148.9
GAT, 35	156.2	0.0495	34.26	3.13	25.34	167.9
GAT, 45	147.1	0.0426	57.55	2.96	21.33	46.4
CA, 45	424.9	1.1709	1629	4.81	134.9	2912

Adsorbente, T (°C)	Temkin		
	A (Jmol ⁻¹)	B (J mol ⁻¹)	$Error$ (mg ² g ⁻²)
RMS, 25	0.39	37.36	420.0
RMS, 35	0.30	37.31	266.2
RMS, 45	0.33	39.87	400.1
PZM, 25	6.1	13.6	44.6
PZM, 35	18.79	13.3	56.4
PZM, 45	45.06	11.42	149.5
GAT, 25	2.9	19.4	167.5
GAT, 35	2.87	21.19	210.3
GAT, 45	7.25	16.37	411.4
CA, 45	45.75	46.02	1807.4

T, temperatura; RMS, residuo de *Medicago sativa*; PZM, pericarpio de *Zea mays*; GAT, bagazo de *Agave tequilana*; CA, carbón activado comercial.

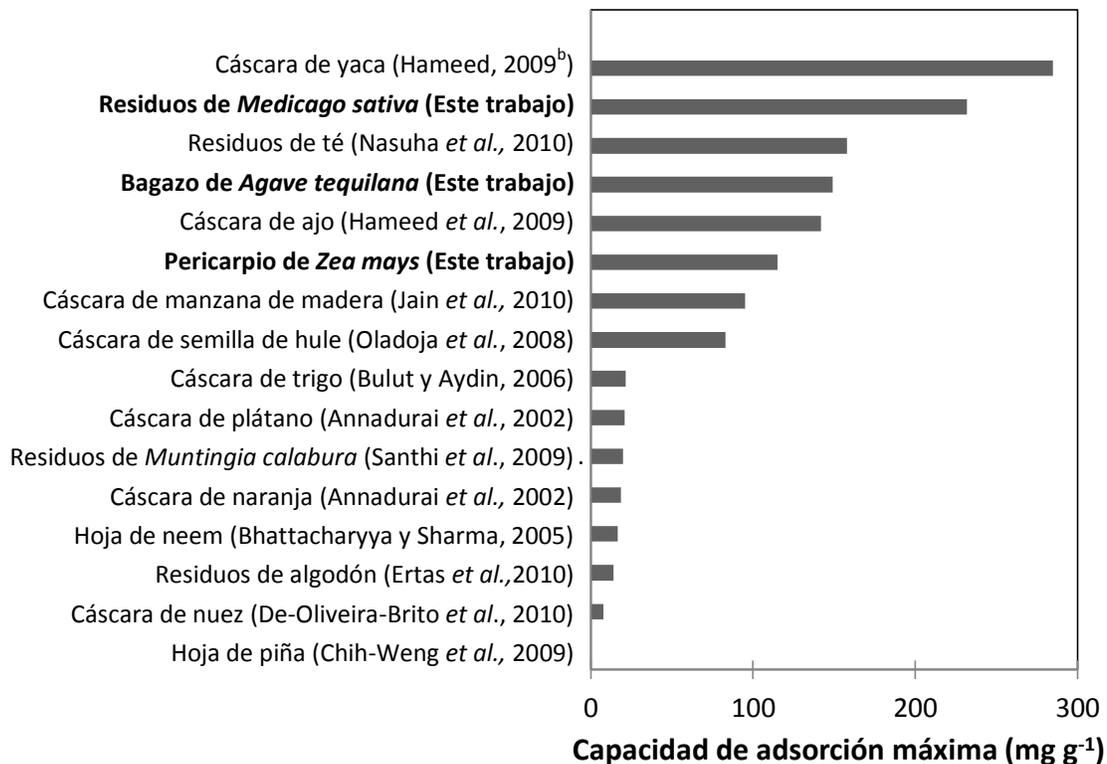


Figura 13. Capacidades máximas de adsorción de azul de metileno en residuos agroindustriales.

Los valores estimados del parámetro K_L (modelo de Langmuir), parámetro relacionado con la afinidad adsorbato-adsorbente, son presentados en la Tabla VI. Este parámetro presentó mayores magnitudes para el PZM (0.3226, 0.3155 y 0.3863 L mg⁻¹ a 25, 35 y 45°C, respectivamente), que para GAT (0.0832, 0.0495 y 0.0426 L mg⁻¹ a 25, 35 y 45°C, respectivamente), y RMS (0.0221, 0.0186 y 0.0148 L mg⁻¹ a 25, 35 y 45°C, respectivamente). Los valores del parámetro K_L de GAT a su vez fueron mayores que los calculados a partir del RMS. Esto indica que PZM presenta una mayor afinidad por la molécula de AM, seguido de GAT y RMS en menor grado. Otros parámetros relacionados con la afinidad, el parámetro B (modelo de Temkin) y el factor de heterogeneidad (n , modelo de Freundlich),

similarmente sugieren este mismo orden de afinidad por la molécula de AM. Las magnitudes para el parámetro B fueron de 11.42 a 13.6 para PZM, de 16.37 a 21.19 para GAT, y de 37.31 a 39.87 para RMS; y en el caso del parámetro n , de 13.18 a 17.34 para RMS, de 21.33 a 25.34 para GAT, y de 27.85 a 33.61 para PZM. Valores bajos en el parámetro B y altos en el parámetro n indican una mayor afinidad por el colorante. La mayor afinidad presentada entre los sitios de adsorción de PZM y AM puede ser observada gráficamente en la Figura 11, donde se puede observar que aunque RMS presentó las capacidades de adsorción mas altas a concentraciones en el equilibrio de AM mayores a 50 mg L⁻¹, por debajo de esta concentración, PZM mostró mayores capacidades que PZM y GAT. Es posible que la afinidad entre los biosorbentes y la molécula de AM esté determinada por el grado de acoplamiento presente entre los sitios de adsorción y el adsorbato, y/o por las repulsiones electrostáticas generadas por la presencia de los sitios cargados positivamente sobre la superficie de los biosorbentes. En la remoción de contaminantes, los procesos de adsorción presentan ventajas frente a otros procesos fisicoquímicos, y mas aun, cuando los contaminantes en el agua residual se encuentran a bajas concentraciones. Bajo este criterio, el empleo de PZM como adsorbente en el tratamiento de agua contaminada con colorantes catiónicos es considerada la opción más rentable.

4.4. Efecto de la temperatura y parámetros termodinámicos

Parámetros termodinámicos como el cambio en la entalpía (ΔH°), en la energía libre de Gibbs (ΔG°) y en la entropía (ΔS°) para la adsorción de AM en PZM, GAT y RMS fueron calculados a partir de las ecuaciones siguientes (Jain y Jayaram, 2010):

$$K_d = C_{ea}/C_e \quad (10)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (11)$$

$$\ln K_d = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT \quad (12)$$

donde, K_d es la constante de equilibrio, C_{ea} ($L \text{ mg}^{-1}$) es la concentración de adsorbato en la fase sólida, C_e (mg L^{-1}) es la concentración de adsorbato en la fase líquida en el equilibrio, R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) y T (K) la temperatura absoluta. El $\ln K_d$ en función del inverso de la temperatura presentó una tendencia lineal y se muestra en la Figura 14. Mediante una regresión lineal, los parámetros ΔH° y ΔS° fueron calculados a partir de los valores de la pendiente y de la intersección en el eje de las abscisas en el gráfico Van't Hoff (Tabla VII). El valor absoluto de ΔG° de PZM aumentó con el incremento la temperatura a ambas concentraciones iniciales (40 y 100 mg g^{-1}), lo cual indica que la naturaleza espontánea de la adsorción se incrementa con temperatura del medio; RMS y GAT por su parte, presentaron un efecto inverso. Los valores negativos de ΔG° de mayor magnitud en PZM a concentraciones iniciales de 40 mg L^{-1} sugieren la adsorción de AM en PZM presenta mayor espontaneidad que en RMS y GAT. Por otro lado, los valores de ΔH° a 40 y 100 mg L^{-1} sugieren que el proceso de adsorción es de naturaleza endotérmica para PZM y exotérmica en el caso de GAT y RMS.

Finalmente, el parámetro ΔS° de PZM presentó mayores magnitudes que GAT y RMS. Los valores positivos de ΔS° en PZM reflejan una mayor afinidad de los sitios de adsorción por la molécula de AM, y una mayor aleatoriedad en la interface sólido/solución durante el proceso. A diferencia de PZM y GAT, RMS presentó magnitudes menores del parámetro ΔS° a 40 mg L^{-1} que a 100 mg L^{-1} . Como se menciona en la sección 4.3, es posible que la fracción soluble del RMS (sales inorgánicas, aniones orgánicos como la clorofila, entre otros) restrinja en mayor grado las interacciones entre los sitios de adsorción y la molécula de AM a concentraciones iniciales menores donde la proporción AM/fracción soluble es menor.

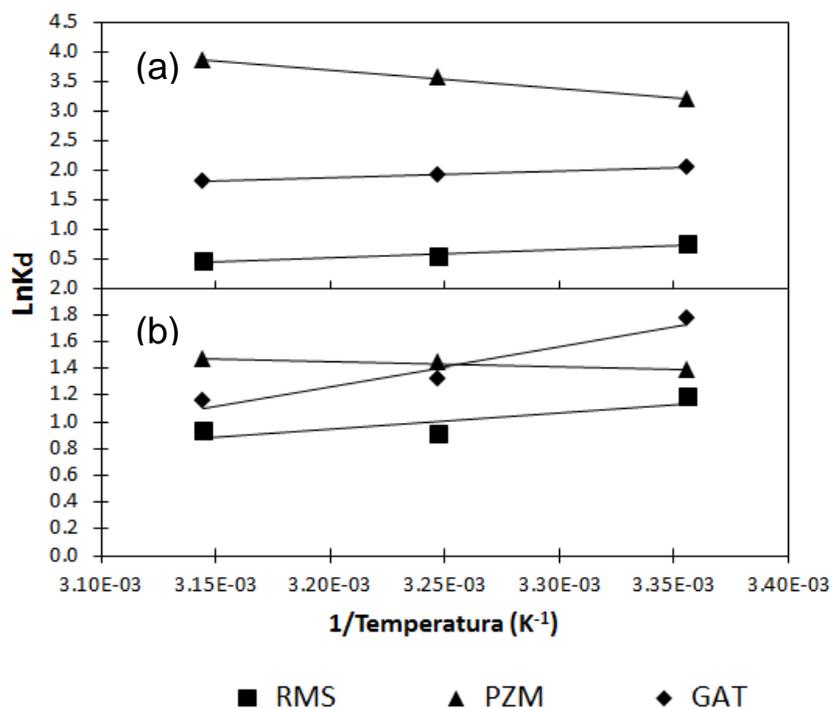


Figura 14. Gráfico Van't Hoff para la adsorción de azul de metileno en residuo de *Medicago sativa* (RMS), pericarpio de *Zea mays* (PZM) y bagazo de *Agave tequilana* (GAT) a: a) 40 mg L^{-1} y b) 100 mg L^{-1} (pH 8 y dosis de biomasa de 1 g L^{-1}).

TABLA VII
PARÁMETROS TERMODINÁMICOS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN
DE AZUL DE METILENO EN LOS BIOSORBENTES
SELECCIONADOS

Adsorbente	C_o 40 mg L ⁻¹			100 mg L ⁻¹		
	ΔG^o (kJ mol ⁻¹)	ΔS^o (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH^o (kJ mol ⁻¹)	ΔG^o (kJ mol ⁻¹)	ΔS^o (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH^o (kJ mol ⁻¹)
RMS	-1885.8 (25°C)	-32.05	-11.39	-2925.8 (25°C)	-24.0690	-9.9768
	-1428.8 (35°C)			-2323.4 (35°C)		
	-1250.7 (45°C)			-2460.4 (45°C)		
PZM	-7919.6 (25°C)	112.90	25.70	-3423.5 (25°C)	22.3106	3.2112
	-9169.6 (35°C)			-3690.5 (35°C)		
	-10173.5 (45°C)			-3867.7 (45°C)		
GAT	-5077.0 (25°C)	-14.8821	-9.4946	-4377.6 (25°C)	-67.7508	-24.4598
	-4888.6 (35°C)			-3362.9 (35°C)		
	-4781.0 (45°C)			-3037.4 (45°C)		

C_o , concentración inicial; RMS, residuo de *Medicago sativa*; PZM, pericarpio de *Zea mays*; GAT, bagazo de *Agave tequilana*.

4.5. Cinéticas de adsorción

Los estudios cinéticos de adsorción de AM en PZM, GAT y RMS fueron realizados empleando diferentes concentraciones iniciales (5, 100 y 500 mg g⁻¹). La Figura 15 muestra la capacidad de adsorción de cada biosorbente en función del tiempo de contacto. De manera general, el tiempo de equilibrio para cada biomasa aumentó con el incremento de la concentración inicial: 1 minuto (GAT, RMS y PZM) para concentraciones iniciales de 5 mg g⁻¹; 5 minutos (GAT, RMS y PZM) para concentraciones de 100 mg g⁻¹; y 10 (GAT), 20 (RMS) y 40 (PZM) minutos para concentraciones de 500 mg g⁻¹. Los datos experimentales fueron analizados mediante los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intrapartícula. Los parámetros cinéticos y el error calculado a partir su

ajuste a los datos experimentales son presentados en la Tabla VIII. El ajuste de los parámetros de los modelos cinéticos pueden observarse gráficamente en el Apéndice E. De acuerdo al valor error calculado, el modelo pseudo segundo orden (un modelo empírico que considera la transferencia de masa externa, la difusión intrapartícula y la adsorción en el sitio) describe mejor los datos experimentales en cada uno de los biosorbentes. Esta es la razón por la cual, el parámetro q_e del modelo de pseudo segundo orden presentó mayor similitud con la capacidad de adsorción en el equilibrio obtenida experimentalmente (q_{exp} ; Tabla VIII).

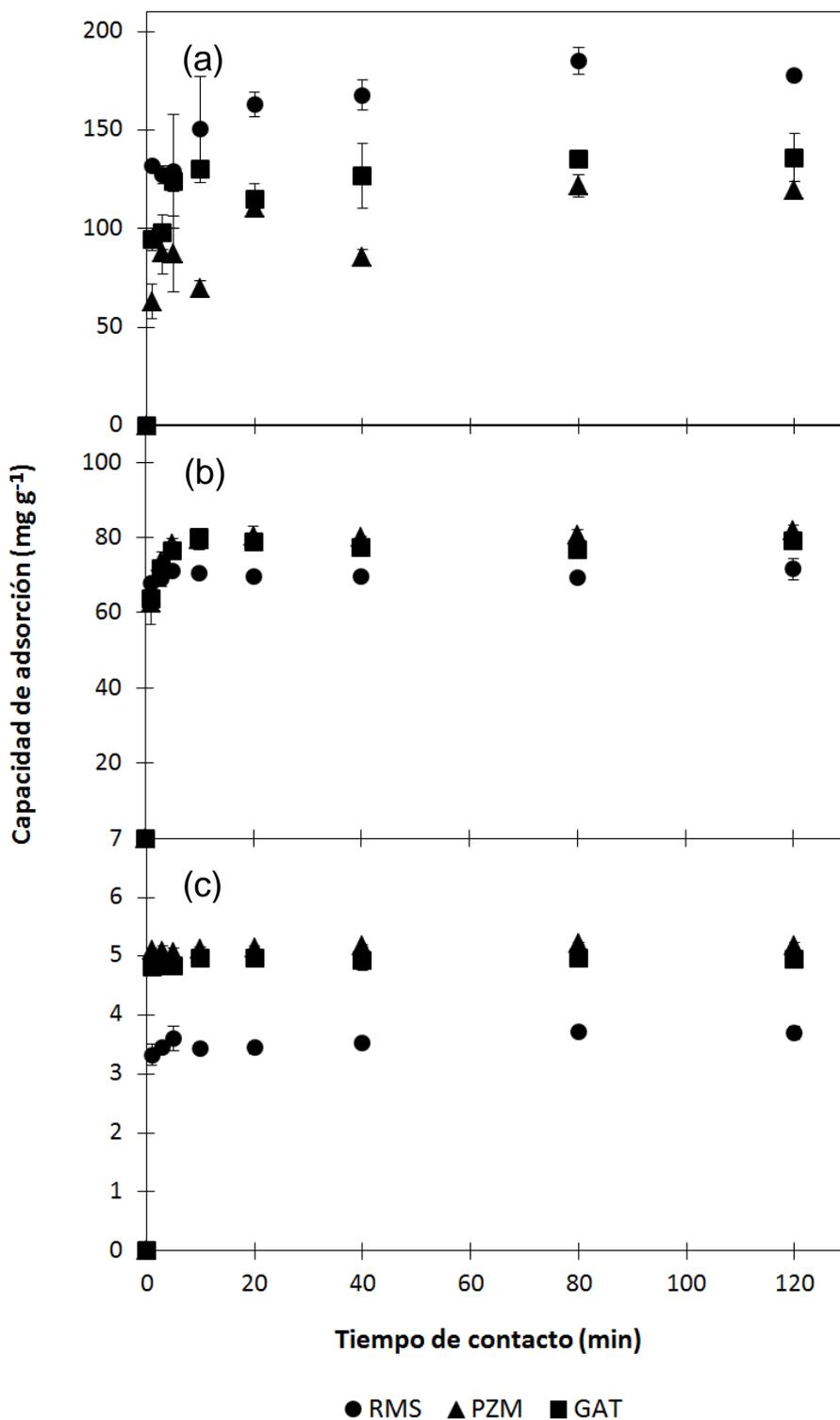


Figura 15. Cinéticas de adsorción de azul de metileno en residuo de *Medicago sativa* (RMS), pericarpio de *Zea mays* (PZM) y bagazo de *Agave tequilana* (GAT) a concentraciones iniciales de: a) 500 mg L⁻¹, b) 100 mg L⁻¹ y c) 5 mg L⁻¹ (pH 8, 35°C, dosis de biomasa de 1 g L⁻¹).

En la Tabla VIII se puede observar que q_e del modelo pseudo segundo orden aumentó con el incremento de la concentración inicial de AM. Esto puede ser atribuido al incremento del gradiente de concentración del colorante. El parámetro K_2 , por el contrario, (constante relacionada con la velocidad de adsorción) disminuyó con el incremento de la concentración inicial. Esta tendencia puede ser observada gráficamente en la Figura 15 donde, como se menciono anteriormente, el tiempo de equilibrio aumentó con el incremento de la concentración inicial. Esto puede ser atribuido a que a mayores concentraciones del colorante, una mayor cantidad de grupos funcionales menos expuestos participan como sitios de adsorción de AM. Por otro lado, a altas concentraciones iniciales de AM, el parámetro K_2 presentó menores magnitudes para el PZM (0.0409 y 0.0113 $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ a 100 y 500 mg g^{-1} , respectivamente) que para el RMS (0.3892 y 0.0125 $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ a 100 y 500 mg g^{-1} , respectivamente) y el GAT (0.0519 y 0.0163 $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ a 100 y 500 mg g^{-1} , respectivamente), lo que sugiere que PZM presenta una mayor tortuosidad. Las micrográficas de SEM (Figura 6) revelan que la superficie de PZM presenta una mayor rugosidad que la superficie de GAT y RMS. La rugosidad y la tortuosidad del PZM son probablemente generadas durante la degradación alcalina (proceso de nixtamalización) a la que ha sido sometido (López *et al.*, 2003). No obstante, los materiales seleccionados presentaron constantes de velocidad considerablemente superiores (0.0125, 0.0113 y 0.0163 $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ para RMS, PZM y GAT) a las del carbón activado comercial (1.7×10^{-5} $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) evaluado en similares condiciones. Los datos experimentales del carbón activado comercial, así como el ajuste de los parámetros de los modelos cinéticos, pueden ser observados gráficamente en el Apéndice E. Lo anterior sugiere que PZM, RMS y

GAT presentan menor tortuosidad que el carbón activado comercial, y por ende una mayor proporción de sitios de adsorción de rápido acceso.

TABLA VIII
PARÁMETROS DE LOS MODELOS CINÉTICOS

Adsorbente, C_0 (mg g ⁻¹)	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
	q_e (mg g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	<i>Error</i> (mg ² g ⁻²)	q_e (mg g ⁻¹)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	<i>Error</i> (mg ² g ⁻²)
RMS, 5	3.5	2.7571	0.0096	3.58	3.3780	0.0079
RMS, 100	70.1	3.4211	0.6368	70.37	0.3892	0.6046
RMS, 500	157.8	1.6877	336.4724	167.24	0.0125	0.0000
PZM, 5	5.1	4.8075	0.0020	5.14	11.5589	0.0015
PZM, 100	79.4	1.5122	4.1158	81.52	0.0409	0.3907
PZM, 500	98.8	0.9142	248.9325	105.78	0.0113	192.5598
GAT, 5	4.9	3.8710	0.0024	4.93	6.3998	0.0014
GAT, 100	77.3	1.6898	4.5419	79.10	0.0519	1.8713
GAT, 500	124.7	1.2322	106.2344	130.11	0.0163	58.4318
CA, 500	346.5	0.0047	1902.4	376.4	1.7x10 ⁻⁵	1242.2

Adsorbente, C_0 (mg g ⁻¹)	Difusión intrapartícula			Experimental
	C (mg g ⁻¹)	K_i (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	<i>Error</i> (mg ² g ⁻²)	q_{exp} (mg g ⁻¹)
RMS, 5	2.4323	0.1610	0.915	3.7
RMS, 100	49.8616	2.8289	383.5	71.6
RMS, 500	90.7014	10.7140	1326.2	185.2
PZM, 5	3.6560	0.2088	2.057	5.0
PZM, 100	51.5184	3.9400	426.1	81.8
PZM, 500	49.9053	7.6152	512.6	121.6
GAT, 5	3.4925	0.1999	1.879	5.0
GAT, 100	51.5508	3.6065	424.9	79.9
GAT, 500	74.4621	7.4400	934.7	136.1
CA, 500	63.0	5.8	1413.6	404.0

C_0 , concentración inicial; q_{exp} , capacidad de adsorción experimental en el equilibrio; RMS, residuo de *Medicago sativa*; PZM, pericarpio de *Zea mays*; GAT, bagazo de *Agave tequilana*; CA, carbón activado comercial.

A partir de los parámetros q_e y K_2 fue calculada la velocidad de adsorción inicial (Ecuación 13).

$$h = K_2 q_e^2 \quad (13)$$

Los valores del parámetro h son presentados en la Tabla IX, donde se puede observar que, en el caso de PZM, este disminuye con el incremento de la concentración inicial. Por otro lado, GAT y el RMS presentaron un incremento a concentraciones iniciales de 5 a 100 mg L⁻¹, y de 100 a 500 mg L⁻¹, un decremento en menor grado. Esto puede ser debido a que de manera general, el incremento del gradiente de concentración, provocado por el incremento de la concentración, produce un incremento en la velocidad de adsorción inicial de los biosorbentes. No obstante, el parámetro K_2 representa la velocidad de adsorción global en el sistema, por lo que el decremento del parámetro h con el incremento de la concentración inicial, es más evidente en materiales con mayor tortuosidad. A 500 mg L⁻¹, el parámetro h del carbón activado comercial presentó un valor considerablemente menor (2.43 mg g⁻¹min⁻¹) que los biosorbentes: 349, 276 y 127 mg g⁻¹min⁻¹ para RMS, GAT y PZM, respectivamente.

TABLA IX

VELOCIDAD INICIAL DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO EN LOS BIOSORBENTES SELECCIONADOS

Adsorbente	Concentración inicial (mg g ⁻¹)	<i>h</i> (mg g ⁻¹ min ⁻¹)
RMS	5	43.26
	100	1927.0
	500	348.97
PZM	5	305.95
	100	271.67
	500	126.93
GAT	5	155.71
	100	324.56
	500	275.98
CA	500	2.43

RMS, residuo de *Medicago sativa*; PZM, pericarpio de *Zea mays*; GAT, bagazo de *Agave tequilana*; CA, carbón activado comercial; *h*, velocidad de adsorción inicial.

4.6. Reutilización de los adsorbentes

Para demostrar la factibilidad técnica y económica del empleo de adsorbentes naturales en el tratamiento de aguas con colorantes es importante evaluar la regeneración de los biosorbentes y la recuperación del colorante adsorbido. Tanto la regeneración de los biosorbentes como la recuperación del colorante fueron evaluadas mediante ciclos de adsorción-desorción.

El eluente a utilizar durante los ciclos de adsorción-desorción fue determinado cuantificando el porcentaje de recuperación del colorante. En la Figura 16 se presenta el porcentaje de desorción de AM en función del tipo de biomasa y del eluente utilizado. Los porcentajes de desorción para los tres

biosorbentes presentaron el siguiente orden: HCl 0.05 y 0.1 N > etanol 50% v/v > etanol 10% v/v > NaOH 0.1N y agua destilada. Las soluciones de HCl presentaron los mayores porcentajes de desorción de AM (49.8-72.7%) para los tres biosorbentes presentando un orden de GAT > PZM > RMS. No obstante, fue seleccionada la solución de HCl de concentración 0.05 N con el objetivo de evitar el posible deterioro de los biosorbentes, y debido a que sus porcentajes de desorción no presentaron una diferencia significativa (Prueba T, IC 95%) con los obtenidos a partir de la solución de HCl 0.1 N. La mayor desorción por parte de los eluentes ácidos sugiere que el mecanismo de adsorción predominante es el intercambio iónico.

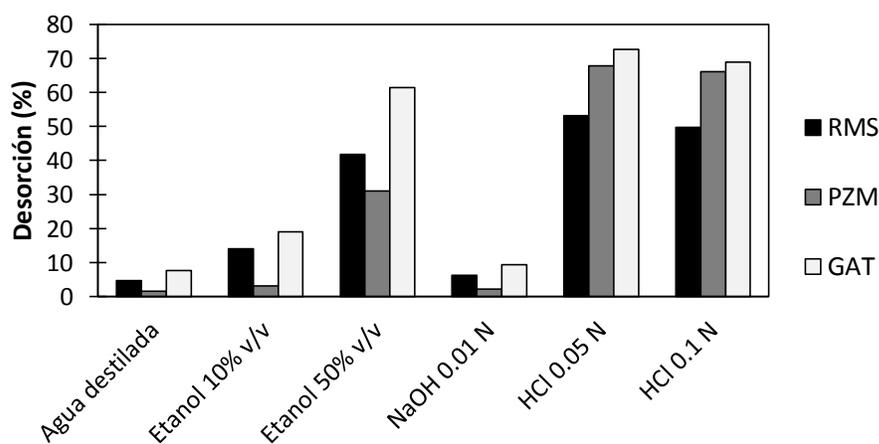


Figura 16. Desorción de azul de metileno en residuo de *Medicago sativa* (RMS), pericarpio de *Zea mays* (PZM) y bagazo de *Agave tequilana* (GAT) utilizando diferentes eluentes.

Se efectuaron 7 ciclos de adsorción-desorción para cada biomasa empleando como eluyente el HCl 0.05 N. En la Figura 17 se muestra la capacidad de adsorción y el porcentaje de desorción del colorante en función del tipo de biomasa y del número de ciclos de adsorción-desorción. La masa de colorante sobre la superficie

de los biosorbentes es representada como la suma del AM removido durante el ciclo y el AM remanente de ciclos anteriores. De manera general, la cantidad de colorante adsorbido durante cada ciclo presentó un decremento con el aumento del número de los ciclos de adsorción-desorción. No obstante, este decremento fue menos pronunciado después del quinto ciclo para RMS y PZM, y del tercero para GAT. Como excepción a esta tendencia, del primer al segundo ciclo, el RMS presentó un incremento de aproximadamente 42%. El incremento puede estar relacionado con la eliminación de la fracción soluble durante el primer ciclo y no ser debido a la hidrólisis ácida de alguno de sus componentes, ya que, como se observa en el Apéndice C, el empleo de HCl como una solución de lavado, aun a una concentración mayor (0.1 N), presentó poco efecto sobre el aumento de la capacidad de adsorción de AM comparado con el empleo de agua destilada.

Durante el séptimo ciclo, los adsorbentes aún presentaron remociones del 52% (RMS), 43% (PZM) y 35% (GAT). Esto es debido a que después de 6 ciclos de sorción-desorción la superficie de los adsorbentes no ha sido saturada completamente. La capacidad máxima de adsorción de cada adsorbente (197-232 (RMS), 95-115 (PZM) y 144-149 (GAT) mg g^{-1}) presentó una mayor magnitud que la capacidad de adsorción acumulada en el último ciclo (90.3 (RMS), 93.7 (PZM) y 92.8 (GAT) mg g^{-1}).

Por último, en los tres residuos fue posible la recuperación del AM. Durante el primer ciclo, se obtuvieron recuperaciones en el intervalo de 53.3 a 61.4%, no obstante, este porcentaje disminuye a medida que aumenta el número de ciclos. Durante el último ciclo, los biosorbentes presentaron desorciones entre 14.3 y 21.0%.

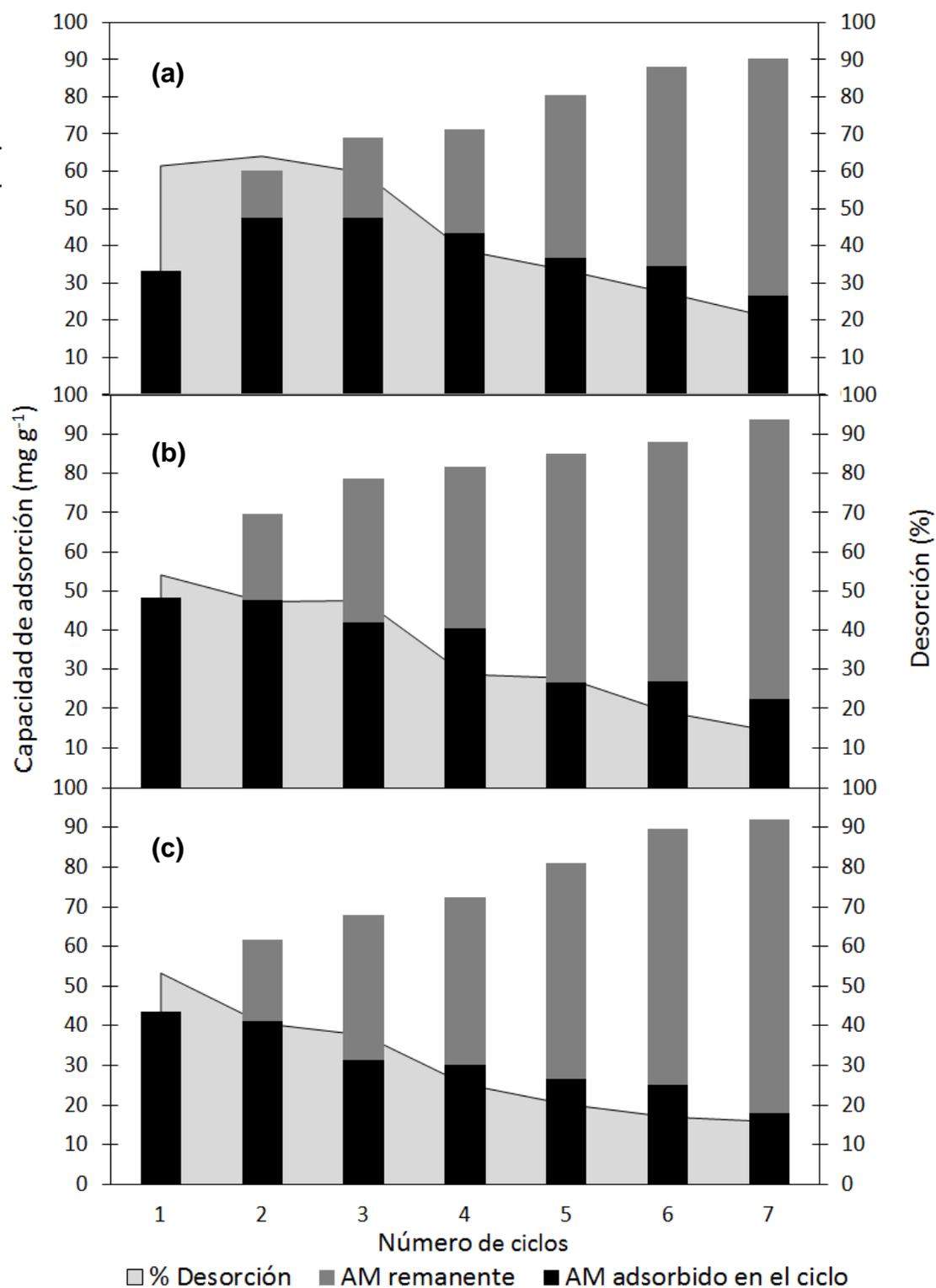


Figura 17. Ciclos de adsorción-desorción de azul de metileno empleando HCl 0.05 N en: a) residuo de *Medicago sativa*, b) pericarpio de *Zea mays* y c) bagazo de *Agave tequilana* ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ y 30°C).

4.7. Mecanismo de adsorción

La estructura del AM (Figura 1) posee diversos grupos funcionales que la facultan para su adsorción por diferentes mecanismos: puentes de hidrogeno, interacciones π - π , e intercambio iónico. Sin embargo, evidencia experimental mencionada anteriormente (sección 4.2 y 4.6) sugiere que el mecanismo de adsorción predominante es el intercambio iónico, un proceso químico reversible en el que un ión de la solución se cambia por un ión de carga similar adhiriéndolo a una partícula sólida inmóvil (Gupta *et al.*, 2009). Por un lado, en la sección 4.2, el aumento de las capacidades de adsorción con el incremento del pH fue más notable a valores de pH cercanos al pH_{pcc} de cada biomasa. Por el otro lado, en la sección 4.6, la elución del AM mediante soluciones de HCl presentó los mejores porcentajes de recuperación, 46-44% (RMS), 64-66% (PZM) y 43-45% (GAT); y el empleo de agua destilada, por el contrario, presentó los menores porcentajes de remoción, 5% (RMS), 1% (PZM) y 4% (GAT). El empleo de agua destilada como eluente es suficiente para vencer fuerzas de adsorción débiles como interacciones π - π y puentes de hidrógeno, mientras que, una solución de HCl proporciona iones hidronio capaces de participar en el intercambio iónico con la molécula de AM al competir por los sitios de unión en la superficie.

La molécula de AM se encuentra en su forma catiónica (+1) en un amplio intervalo de pH (Mills *et al.*, 2011). Sin embargo, el AM al poseer una estructura a base de anillos de benceno, esta carga se encuentra distribuida a lo largo del complejo aromático. En la Figura 18 se puede apreciar la distribución de carga que presenta el AM, la cual fue determinada mediante el software PCM/B3LYP (Mills *et*

al., 2011). Si bien la carga parcial negativa del nitrógeno central es debatible, debido a su electronegatividad y a que esta no ha sido comprobada experimentalmente, los átomos de nitrógeno (de los grupos amino) y el azufre del anillo aromático presentan evidentemente una carga parcial positiva.

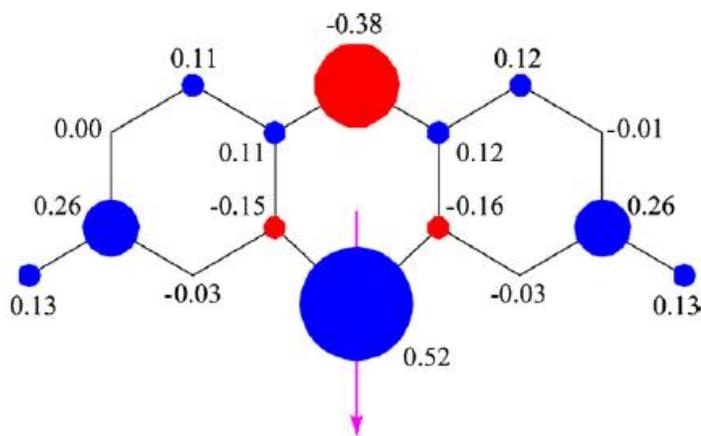


Figura 18. Distribución de carga de una molécula de azul de metileno (Mills *et al.*, 2011).

Estructuras planas con una distribución de carga neta negativa, como las generadas por grupos ácidos unidos a un complejo aromático, podrían propiciar un mayor acoplamiento por la molécula de AM y, de esta forma, explicar las diferencias de afinidad presentadas por los residuos lignocelulósicos. No obstante, en el análisis mediante FTIR (sección 4.1) solo puede ser dilucidada una interacción adsorbato-adsorbente vía nitrógeno (de los grupos amino) de la molécula de AM. El posible predominio de este enlace puede ser explicado por impedimento estérico, es decir, que los átomos de nitrógeno presentan una mayor disponibilidad para participar en la formación del enlace de adsorción que los átomos del azufre.

Considerando el intercambio iónico como el mecanismo de adsorción predominante, la cantidad de sitios ácidos totales (sección 4.1) presenta una estrecha relación con las capacidades máximas de adsorción de los biosorbentes. La Figura 19 presenta los sitios ácidos totales y la capacidad máxima de adsorción reportados como mEq g^{-1} en función del tipo de biomasa y de la temperatura. Los biosorbentes presentaron capacidades máximas de adsorción de menor magnitud que los sitios ácidos totales. Esto es más pronunciado en el caso de PZM y GAT, los cuales presentaron 0.82 y 0.87 mEq g^{-1} de sitios ácidos totales y capacidades máximas de adsorción de 0.29-0.35 y 0.43-0.47 mEq g^{-1} , respectivamente. Considerando la adsorción de una molécula de AM por solo un grupo ácido, esta diferencia puede ser explicada mediante: a) reacciones de hidrólisis en los macrocomponentes lignina y hemicelulosa, b) el estado iónico de los grupos funcionales, y c) la diferencia de tamaños entre el catión de AM y el ión hidronio. Por un lado, las reacciones de hidrólisis son responsables de consumir parte de los iones hidroxilos empleados en la titulación por retroceso. Por el otro lado, algunos grupos funcionales, como los compuestos de fenólicos, pueden encontrarse en su forma ácida al poseer un pK_a superior de pH de trabajo (pH 8), y no participar en la formación del enlace de adsorción mediante intercambio iónico. Y finalmente, el catión de AM presenta un diámetro de 1.5 nm (Cooney, 1999), mientras que el ión hidronio 0.33 nm (Volkov *et al.*, 1997). Aunque estos diámetros no corresponden a la forma hidratada de estas moléculas, evidentemente la estructura del AM presenta mayores dimensiones. Esto se traduce como un menor acceso a los sitios de adsorción menos expuestos dentro de la matriz lignocelulósica.

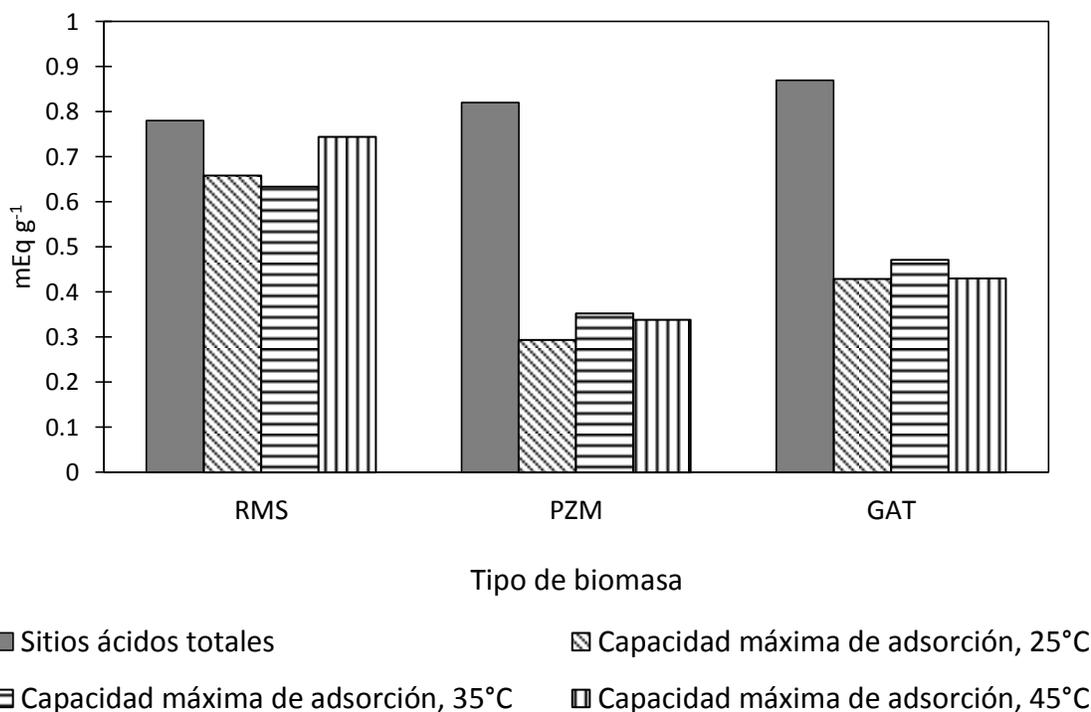


Figura 19. Sitios ácidos totales y las capacidades máximas de adsorción de azul de metileno en residuo de *Medicago sativa* (RMS), pericarpio de *Zea mays* (PZM) y bagazo de *Agave tequilana* (GAT).

Por otro lado, también es posible que más de un sitio ácido este participando en la formación del enlace de adsorción propiciando un mayor acoplamiento por la molécula de AM, de manera similar a las estructuras planas con una distribución de carga neta negativa mencionadas anteriormente. Incluso los valores del parámetro K_L presentaron el orden similar (PZM > GAT > RMS), al que presentaron las diferencias entre los sitios ácido totales y las capacidades máximas de adsorción de los biosorbentes. Considerando el intercambio iónico como mecanismo de adsorción predominante y la interacción adsorbato-adsorbente por medio del nitrógeno de los grupos amino, la Figura 20 muestra una representación esquemática de la adsorción de AM sobre los biosorbentes seleccionados.

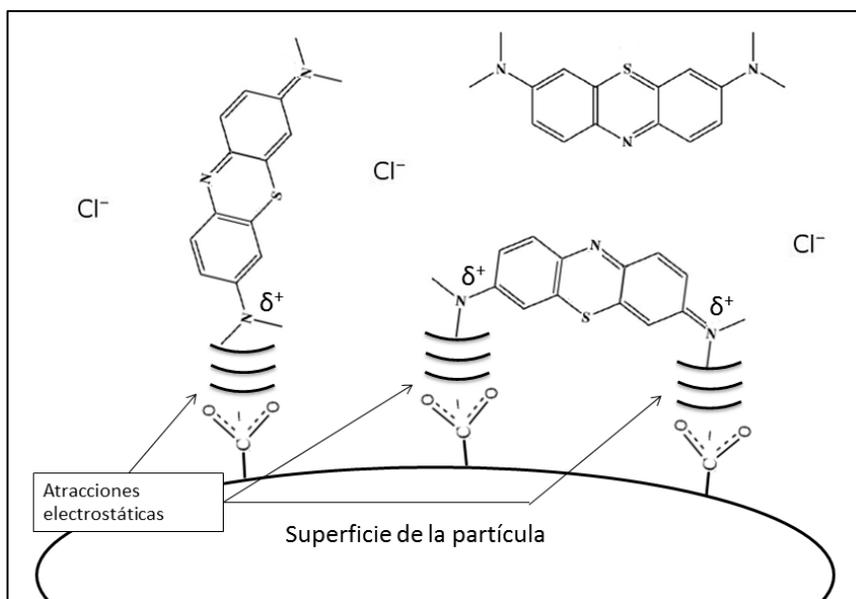


Figura 20. Representación esquemática de las atracciones electrostáticas entre el grupo amino de la molécula de azul de metileno y los grupos ácido carboxílico de los biosorbentes seleccionados.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

El presente estudio muestra que el mecanismo de adsorción predominante del AM sobre biosorbentes seleccionados es el intercambio iónico, y que su superficie es de naturaleza predominantemente ácida. La cantidad de sitios ácidos totales presentes en cada biosorbente fue mayor (0.78, 0.82 y 0.87 mEq g⁻¹ para RMS, PZM y GAT, respectivamente) que la de sitios básicos (0.18, 0.18 y 0.01 mEq g⁻¹ para RMS, PZM y GAT, respectivamente). Los espectros de FTIR de los biosorbentes sugieren la presencia de grupos carboxílicos los cuales contribuyen a su acidez y, de esta forma, favorecer a la adsorción de especies catiónicas. La capacidad de adsorción de AM sobre PZM, RMS y GAT se encuentra estrechamente relacionada con sus valor de pH_{pcc} (3.6 (PZM), 5.0 (GAT) y 6.9 (RMS)). Las mayores capacidades de adsorción fueron obtenidas a un pH > 5 para PZM y GAT, y pH > 7 en el caso de RMS. El predominio de sitios negativos a estos intervalos de pH puede favorecer, de igual manera, la adsorción de otras especies catiónicas.

El modelo de Langmuir describe mejor a los datos experimentales de adsorción de AM en el equilibrio, con excepción de la isoterma de adsorción del PZM a 35°C (Temkin) y del GAT a 25°C (Freundlich). El parámetro q_m del modelo de Langmuir revela que el RMS presenta una capacidad máxima de adsorción de AM (238.2 mg g⁻¹ a 45°C) mayor que el GAT (156.2 mg g⁻¹ a 35°C) y el PZM (110.9 mg g⁻¹ a 35°C). No obstante, los valores del parámetro K_L (0.2398-0.6606, 0.0439-0.0804 y 0.0158-0.0256 L mg⁻¹ para PZM, GAT y RMS, respectivamente) indican que los

sitios de adsorción de PZM presentan una mayor afinidad por el colorante. Las cinéticas de adsorción de AM en los biosorbentes seleccionados pueden ser descritas mediante el modelo de pseudo-segundo orden. Los biosorbentes presentan velocidades de adsorción inicial (348.97, 126.93 y 275.98 $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$ para RMS, PZM y GAT respectivamente) considerablemente superiores a la del carbón activado comercial (2.43 $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$). Finalmente, la evaluación de la regeneración de los biosorbentes indica que estos pueden ser reutilizados hasta en 7 ciclos de adsorción-desorción manteniendo su función adsorbente.

En resumen, PZM, RMS y GAT, materiales no tóxicos, biodegradables, de bajo costo y disponibles en la región, pueden ser considerados adsorbentes prometedores para la remoción de colorantes catiónicos del agua debido a que presentan capacidades de adsorción considerables, y velocidades de adsorción superiores a las del carbón activado comercial. Además, una vez saturados con el colorante, estos biosorbentes pueden ser regenerados fácil y económicamente.

BIBLIOGRAFÍA

- Akar, T., Anilan, B., Gorgulu, A., Akar, S., Assessment of cationic dye biosorption characteristics of untreated and non-conventional biomass: *Pyracantha coccinea* berries, *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 168: p. 1302-1309.
- Aksu, Z., Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review, *Process Biochemistry*, 2005. 40: p. 997-1026.
- Al-Futaisi, A., Jamrah, A., Al-Hanai, R., Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite, *Desalination*, 2007. 214: p. 327-342.
- Alaya, M., Hourieh, M., Youssef, A., El-Sejarah, F., Adsorption properties of activated carbons prepared from olive stones by chemical and physical activation, *Adsorption Science Technology*, 1999. 18: p. 27-42.
- Almeida, C., Debacher, N., Downs, A., Cottet, L., Mello, C., Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009. 332: p. 46-53.
- Altenor, S., Carene, B., Emmanuel, E., Lambert, J., Ehrhardt, J.J., Gaspard, S., Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 165: p. 1029-1039.
- Annadurai, G., Juang, R.S., Lee, D.J., Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 2002. 92: p. 263-274.
- Ansari, R., Mosayebzade, Z., Removal of basic dye methylene blue from aqueous solutions using sawdust and sawdust coated with polypyrrole. *Journal Iran Chemical Society*, 2010. 7: p. 339-350.
- Attia, A.A., Girgis, B.S., Fathy, N.A., Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: batch and column studies, *Dyes and Pigments*, 2008. 76: p. 282-289.
- Aygun, A., Yenisoy-Karakas, S., Duman, I., Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous Mesoporous Mater*, 2003. 66 p. 189-195.
- Babel, S., Kurniawan, T., Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of Hazardous Materials*, 2003. B97: p. 219-243.
- Bailey, S., Olin, T., Bricka, M., Adrian, D., A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Research*, 1999. 33: p. 2469-2479.

- Bartolo, P., Peña, J., Cruz, A., Calderón, A., Estudio de la composición química de pericarpio de maíz con las técnicas XPS y EDAX, Sociedad Mexicana de Ciencias de Superficies y de Vacío, 1999. 8: p. 64-68.
- Ben-Hamissa, A.M., Brouers, F., Mahjoub, B., Seffen, M., Adsorption of textile dyes using *Agave americana* (L.) fibres: equilibrium and kinetics modeling. Adsorption Science & Technology, 2007. 25: p. 311-325.
- Bhattacharyya, K., Sharma, A., Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder, Dyes and Pigments, 2005. 65: p. 51-59.
- Bouhdadi, R., *et al.*, Chemical modification of cellulose by acylation: application to adsorption of methylene blue, Maderas Ciencia y tecnología, 2011. 13: p. 105-116.
- Bulut, Y., Aydin, H., A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, Desalination, 2006. 194: p. 259-267.
- Chatterjee, S., Chatterjee, S., Chatterjee, B.P., Guha, A.K., Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye by chitosanhydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics, Colloids and Surfaces, 2007. 299: p.146-152.
- Cheremisinoff, N.P., Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies, Butterworth-Heinemann, Boston. 2002.
- Chih-Weng, C.H., Lin, Y.T., Tzeng, T.W., Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder, Journal of Hazardous Materials, 2009. 170: p. 417-424.
- Ciardelli, G., Corsi, L., Marucci, M., Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry, Resources, Conservation and Recycling, 2000. 31: p. 189-197.
- Cooney, D., Adsorption design for wastewater treatment, Lewis Publishers, 1999. p. 30.
- Crini, G., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, Bioresource Technology, 2006. 97: p. 1061-1085.
- Daneshvar, N., Khataee, A.R., Rasoulifard, M.H., Pourhassan M., Biodegradation of dye solution containing Malachite Green: optimization of effective parameter using Taguchi method, Journal of Hazardous Materials, 2007. 143: p. 214-219.

- De-Oliveira-Brito, S.M., Andrade, H.M.C., Soares, L.F., De Azevedo,, R.P., Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 2010. 174: p. 84-92.
- Delee, W., O'Neill, C., Hawkes, F.R., Pinheiro, H.M., Anaerobic treatment of textile effluents: a review, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 1998. 73: p. 323-335.
- Dogan, D., Turkdemir, H., Electrochemical oxidation of textile dye indigo, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2005. 80: p. 916-923.
- Dogan, M., Alkan, M., Turkyilmaz, A., Ozdemir, Y., Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite, *Journal of Hazardous Materials*, 2004. 109: p. 141-148.
- Dogan, M., Abak, H., Alkan, M., Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters, *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 164: p. 172-181.
- Dudkin, M., Danilova, E., Shchelkunov, L., Isolation and Characterization of Holocellulose from Alfalfa, *Biochemistry and Microbiology*, 2002. 38: p. 72-77.
- Ehrampoush, M., Removal of Methylene Blue (MB) Dye from Textile Synthetic Wastewater Using TiO₂/UV-C Photocatalytic Process, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 2010. 4: p. 4279-4285.
- Elizalde, M., Mattusch, J., Wennrich R., Chemically modified maize cobs waste with enhanced adsorption properties upon methyl orange and arsenic, *Bioresource Technology*, 2008. 99: p. 5134-5139.
- Ertas, M., Acemioğlu, B., Alma, M.H., Usta, M., Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust, *Journal of Hazardous Materials*, 2010. 183: p. 421-427.
- Fan, L., Zhou, Y., Yang, W., Chen, G., Yang, F., Electrochemical degradation of aqueous solution of Amaranth azo dye on ACF under potentiostatic model, *Dyes Pigments*, 2008. 76: p. 440-446.
- Faouzi, A.M., Nasr, B., Abdellatif, G., Electrochemical degradation of anthraquinone dye Alizarin Red S by anodic oxidation on boron-doped diamond, *Dyes and Pigments*, 2007. 73: p. 86-89.
- Forgacs, E., Cserhádi, T., Oros, G., Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environmental International*, 2004. 30: p. 953- 971.
- Freundlich, H.M.F., Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)*, 1906. 57: p. 385-470.

- Fu, Y., Viraraghavan, T., Column studies for biosorption of dyes from aqueous solutions on immobilised *Aspergillus niger* fungal biomass, *Water SA*, 2003. 29: p. 465-472.
- García-Reyes, R., Rangel, J., Alfaro, C., Chromium (III) uptake by agro-waste biosorbents: Chemical characterization, sorption-desorption studies, and mechanism, *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 170: p. 845-854.
- Garcia-Reyes, R., Rangel-Mendez, J., Contribution of agro-waste material main components (hemicelluloses, cellulose, and lignin) to the removal of chromium (III) from aqueous solution, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2009. 84: p. 1533-1538.
- Gong, R., Zhang, X., Liu, H., Sun, Y., Liu, B., Uptake of cationic dyes from aqueous solution by biosorption onto granular kohlrabi peel, *Bioresource Technology*, 2007. 98: p. 1319-1323.
- Gosh, D., Bhattacharya, G., Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Applied Clay Science*, 2002. 20: p. 295-300.
- Goyal, P., Srivastava, S., Characterization of novel *Zea mays* based biomaterial designed for toxic metals biosorption, *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 172: p. 1206-1211.
- Gucek, A., Sener, S., Bilgen, S., Mazmanci, M., Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005. 286: p. 53-60.
- Gupta, V.K., Carrott, P.J., Ribeiro, M.M., Suhas, Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment—A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2009. 39: p. 783-842.
- Gupta, V.K., Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review, *Journal of Environmental Management*, 2009. 90: p. 2313-2342.
- Gürses, A., Karaca, S., Dogar, C., Bayrak, R., Acikyildiz, A., Yalcin, M., Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004. 269: p. 310-314.
- Han, R., Zou, W., Yu, W., Cheng, S., Wang, Y., Shi, J., Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves, *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 141: p. 156-162.
- Hameed, B.H., Ahmad, A.A., Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 164: p. 870-875.

- Hameed, B.H., Daud, F.B., Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: *Hevea brasiliensis* seed coat, Chemical Engineering Journal, 2008. 139: p. 48-55.
- Hameed, B.H., Din, A.T.M., Ahmad, A.L., Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies, Journal of Hazardous Materials, 2007. 141: p. 819-825.
- Hameed, B.H., El-khaiary, M.I., Removal of basic dye from aqueous medium using a novel agricultural waste material: Pumpkin seed hull, Journal of Hazardous Materials, 2008^a. 155: p. 601-609.
- Hameed, B.H., El-Khaiary, M.I., Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: broad bean peels, Journal of Hazardous Materials, 2008^b. 154: p. 639-648.
- Hameed, B.H., Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, Journal of Hazardous Materials, 2009^a. 162: p. 939-944.
- Hameed, B.H., Mahmoud, D.K., Ahmad, A.L., Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008. 316: p. 78-84.
- Hameed, B.H., Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-conventional low-cost adsorbent, Journal of Hazardous Materials, 2009^b. 162: p. 344-350.
- Heiss, G.S., Gowan, B., Dabbs, E.R., Cloning of DNA from a *Rhodococcus* strain conferring the ability to decolorize sulfonated azo dyes, FEMS Microbiology Letters, 1992. 99: p. 221-226.
- Hong, S., Wen, C., He, J., Gan F., Ho Y., Adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite, Journal of Hazardous Materials, 2009. 167: p. 630-633.
- Huang, Y.H., Tsai, S.T., Huang, Y.F., Chen, C.Y., Degradation of commercial azo dye reactive Black B in photo/ferrioxalate system, Journal of Hazardous Materials, 2007. 140: p. 382-388.
- Jain, S., Jayaram, R.V., Removal of basic dyes from aqueous solution by low-cost adsorbent: Wood apple shell (*Feronia acidissima*), Desalination, 2010. 250: p. 921-927.
- Kannan, N., Sundaram, M.M., Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study, Dyes Pigments, 2001. 51: p. 25-40.

- Ken, P., CNS toxicity involving methylene blue: the exemplar for understanding and predicting drug interactions that precipitate serotonin toxicity, *Journal of Psychopharmacology*, 2011. 25: p. 429-436.
- Kumar, K.V., Porkodi, K., Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*, *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 146: p. 214-226.
- Lagergen, S., Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kunlinga Svenska Vetenskapsa kademiens, Handlingar*, 1898. 24: p. 1-39.
- Langmuir, I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the American Chemistry Society*, 1916. 38: p. 2221-2295.
- Lata, H., Garg, V., Gupta, R., Removal of a basic dye from aqueous solution by adsorption using *Parthenium hysterophorus*: An agricultural waste, *Dyes and Pigments*, 2007. 74: p. 653-658.
- Leyva-Ramos, R., Importancia y Aplicaciones de la Adsorción en fase líquida, En sólidos porosos. Preparación, caracterización y aplicaciones por J:C. Moreno-Piraján, Ediciones Uniandes, Bogotá, Colombia, 2007. p. 155-207.
- Liakou, S., Pavlou, S., Lyberatos, G., Ozonation of azo dyes, *Water Science and Technology*, 1997. 35: p. 279-286.
- Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthe`s, V., Krimissa, M., Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*, 2007. 22: p. 249-275.
- López, G., Castillo, F., San Martín, E., Tomás, S., Cruz, A., Sánchez, F., Estudio de la permeabilidad al vapor de agua de biopelículas de pericarpio de maíz nixtamalizado aplicando un método fototérmico, *Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío*, 2003. 16: p. 53-56.
- Lü, l., Chen l., Shao W., Luo F., Equilibrium and kinetic modeling of Pb(ii) biosorption by a chemically modified orange peel containing cyanex 272, *Journal chemical & Engineering data*, 2010. 55: p. 4147-4153.
- Madrigales-Ubaldo, J.R., Sáenz-Tavera, I., Liñán, A., Soto, E., Cerino, F., García, R.B., Garza-González, M.T., Aplicación de la Cianobacteria *Spirulina sp.* en la remoción y recuperación del colorante rojo congo de muestras acuosas, *Química Hoy Chemistry Sciences*, 2011. 1: p. 24-28.
- Malik, P.K., Saha, S.K., Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst, *Separation and Purification Technology*, 2003. 31: p. 241-250.

- Martínez-Tristán, A., Liñán, A., García, R.B., Soto, E., Cerino, F., Alcalá-Rodríguez, M., Garza-González, M.T., *Chlorella sp.*: potencial biomaterial para tratamiento de agua contaminada con colorantes, *Química Hoy Chemistry Sciences*, 2011. 1: p. 2-5.
- Marmagne, O., Coste, C., Color removal from textile plant effluents, *American Dyestuff Reporter*, 1996. 85: p. 15-20.
- Marques, G., Valorización de diferentes cultivos lignocelulósicos para la fabricación de pasta de papel: Caracterización química, modificación estructural de sus constituyentes orgánicos durante los procesos de cocción y blanqueo y aplicaciones biotecnológicas, Universidad de Sevilla, Sevilla, 2010.
- McKay, G., Ho, Y.S., Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 1999. 34: p. 451-465.
- Mills, A., Hazafy, D., Parkinson, J., Tuttle, T., Hutchings, M., Effect of alkali on methylene blue (C.I. Basic Blue 9) and other thiazine dyes, *Dyes and Pigments*, 2011. 88: p. 149-155.
- Mondal, S., Methods of dye removal from dye house effluent—An overview, *Environmental Engineering Science*, 2008. 25: p. 383-396.
- Nacera, Y., Aicha, B., Equilibrium and kinetic modeling of methylene blue biosorption by pretreated dead *Streptomyces rimosus*: effect of temperature, *Chemical Engineering Journal*, 2006. 119: p. 121-125.
- Nasuha, N., Hameed, B.H., Mohda, A., Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue, *Journal of Hazardous Materials*, 2010. 175: p. 126-132.
- NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización".
- Oladoja, N.A., Aboluwoye, C., Oladimeji, Y., Ashogbon, A., Otemuyiwa, I., Studies on castor seed shell as a sorbent in basic dye contaminated wastewater remediation, *Desalination*, 2008^a. 227: p. 190-203.
- Oladoja, N.A., Asia, I.O., Aboluwoye, C.O., Oladimeji, Y.B., Ashogbon, A.O., Studies on the sorption of basic dye by rubber (*Hevea brasiliensis*) seed shell, *Turkish Journal Engineering Environment Science*, 2008^b. 32: p. 143-152.
- Oliveira, F.H., Osugi, M.E., Paschoal, F.M., Profeti, D., Olivi, P., Zanoni, M.V., Electrochemical oxidation of an acid dye by active chlorine generate using

- Ti/Sn(1x)Ir Ox(2) electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2007. 37: p. 583-592.
- Ozer, A., Dursun, G., Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 146: p. 262-269.
- Panswed, J., Wongchaisuwan, S., Mechanism of dye wastewater color removal by magnesium carbonate-hydrated basic, *Water Science and Technology*, 1986. 18: p. 139-144.
- Pavan, F.A., Lima, E.C., Dias, S.L.P., Mazzocato, A.C., Methylene blue biosorption from aqueous solution by yellow passion fruit waste, *Journal of Hazardous Materials*, 2008. 150: p. 703-712.
- Ponnusami, V., Gunasekar, V., Srivastava, S.N., Kinetics of methylene blue removal from aqueous solution using gulmohar (*Delonix regia*) plant leaf powder: Multivariate regression analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 169: p. 119-127.
- Ponnusami, V., Vikram, S., Srivastava, S.N., Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 2008. 152: p. 276-286.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 2010. 177: p. 70-80.
- Rai, H.S., Bhattacharyya, M.S., Singh, J., Bansal, T.K., Vats, P., Banerjee, U.C., Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2005. 35: p. 219-238.
- Ravi, K., Deebika, B., Balu, K., Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 2005. 122: p. 75-83.
- Robinson, T., McMullan G., Marchant, R., Nigam, P., Remediation of dyes in textiles effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 2001. 77: p. 247-255.
- Santhi, T., Manonmani, S., Ravi, S., Uptake of cationic dyes from aqueous solution by biosorption onto granular *Muntingia calabura*, *E-Journal of Chemistry*, 2009. 6: p. 737-742.

- Santhi, T., Manonmani, S., Uptake of cationic dyes from aqueous solution by biosorption using granulized *Annona squamosa* seed, *E-Journal of Chemistry*, 2009. 6: p. 1260-1266.
- Sarasa, J., Roche, M.P., Ormad, M.P., Gimeno, E., Puig, A., Ovelleiro, J.L., Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation, *Journal of Water Resources*, 1998. 32: p. 2721-2807.
- Senthilkumaar, S., Varadarajan, P.R., Porkodi, K., Subbhuraam, C.V., Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies, *Journal Colloid Interface Science*, 2005. 284: p. 78-82.
- Sharma, P., Kaur, R., Baskar, C., Chung, W.J., Removal of methylene blue from aqueous waste using rice husk and rice husk ash, *Desalination*, 2010. 259: p. 249-257.
- Shawabkeh, R., Tutunji, M., Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay, *Applied Clay Science*, 2003. 24: p. 111-120.
- Sohrabi, M.R., Ghavami, M., Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO₂: effect of operational parameters, *Journal of Hazardous Materials*, 2008. 153: p. 1235-1239.
- Sudarjanto, G., Keller-Lehmann, B., Keller, J., Optimization of integrated chemical-biological degradation of a reactive azo dye using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, 2006. 138: p. 160-168.
- Tan, G., Yuan, H., Liu, Y., Xiao, D., Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs, *Journal of Hazardous Materials*, 2010. 174: p. 740-745.
- Tan, I.A., Ahmad, A.L., Hameed, B.H., Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies, *Desalination*, 2008. 225: p. 13-28.
- Temkin M.J., Pyzhev V., *Acta Physiochim, USSR*, 1940. 12: p. 217-222.
- Tiemann, K.J., Gamez, G., Dokken, K., Parsons, J.G., Gardea-Torresdey, J.L., Chemical modification and X-ray absorption studies for Lead(II) binding by *Medicago sativa* (alfalfa) biomass, *Microchemical Journal*, 2002. 71: p. 287-293.
- Tseng, R.L., Tseng, S.K., Wu, F.C., Preparation of high surface area carbons from corncob using KOH combined with CO₂ gasification for the adsorption of dyes and phenols from water, *Colloids Surface*, 2006. 279: p. 69-78.
- Uddin., M.T., Akhtarul, M., Mahmud, S., Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 164: p. 53-60.

- Vasanth, V., Kumaran, A., Removal of methylene blue by mango seed kernel powder, *Biochemical Engineering Journal*, 2005. 27: p. 83-93.
- Vieira, M.C., Heinze, T.H., Antonio-Cruz, R., Mendoza-Martinez, A.M., Cellulose derivatives from cellulosic material isolated from *Agave lechuguilla* and *fourcroydes*, *Cellulose*, 2002. 9: p. 203-212.
- Volkov, A., Paula, S., Deamer, D., Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers, *Bioelectrochemistry, Bioenergetics*, 1997. 42: p. 153-160.
- Weber, W.J., Morris, J.C., Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Environmental Engineering Division*, 1963. 89: p. 31-59.
- Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S., Adsorption of dyes and phenols from water on the activated carbons prepared from corncob wastes, *Environmental Technology*, 2001. 22: p. 205-213.
- Yoshida, T., Tsubaki, S., Teramoto, Y., Azuma J., Optimization of microwave-assisted extraction of carbohydrates from industrial waste of corn starch production using response surface methodology, *Bioresource Technology*, 2010. 101: P. 7820-7826.
- Yu, J.X., Li, B.H., Sun, X.M., Yuan, J., Chi, R.A., Polymer modified biomass of baker's yeast for enhancement adsorption of methylene blue, rhodamine B and basic magenta, *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 168: p. 1147-1154.
- Zaghbani, N., Hafiane, A., Dhahbi, M., Removal of Safranin T from wastewater using micellar enhanced ultrafiltration, *Desalination*, 2008. 222: p. 348-356.

APÉNDICES

APÉNDICE A

EFFECTO DEL pH SOBRE LA ABSORTIVIDAD DEL AZUL DE METILENO

El AM a pH 11 presentó una menor absorptividad (665 nm) que a valores menores de pH (3, 5, 7 y 9) (Figura 21). Estos valores se muestran en la Tabla X.

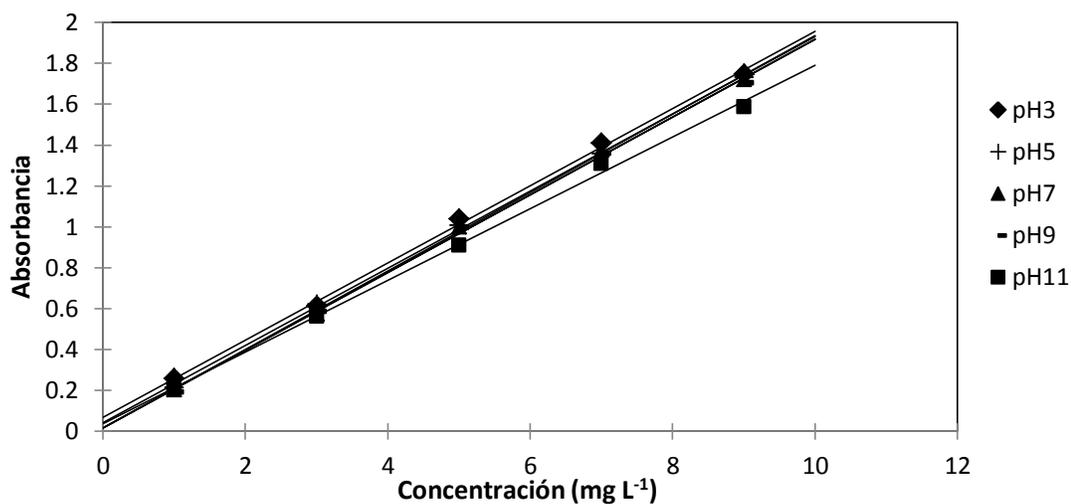


Figura 21. Efecto del pH sobre la absorptividad del azul de metileno (30°C y tiempo de reposo de 5 horas).

TABLA X

VALORES DE ABSORTIVIDAD DEL AZUL DE METILENO A DIFERENTES VALORES DE pH.

pH	Absortividad (L mg ⁻¹)	R ²
3	0.1887	0.9986
5	0.1887	0.9992
7	0.1919	0.9989
9	0.1900	0.9988
11	0.1752	0.9977

APÉNDICE B

ANÁLISIS DE VARIANZA DEL EFECTO DEL TIEMPO Y EL pH SOBRE LAS CAPACIDADES DE ADSORCIÓN

Mediante experimentos en lote se evaluó el efecto de los factores pH del medio (de 3 a 11), tiempo de contacto (de 1.5 a 24 h), y el tipo de biomasa sobre la capacidad de adsorción de AM. La Tabla XI muestra el análisis de varianza y los valores de probabilidad (*p-value*) para cada factor e interacción de factores. Valores de probabilidad menores a 0.01 indican que el factor es significativo para el proceso. Los factores pH, tiempo de contacto y las interacciones de los factores fueron significativos. No obstante, no existe evidencia suficiente para demostrar que el tiempo de contacto no es significativo en el intervalo de 1.5 a 24 h.

TABLA XI

ANÁLISIS DE VARIANZA DE SISTEMAS DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO EN LOTE

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor de F	<i>p-value</i>
pH	3499.61	3	1166.5	1389.834	<0.001
Biomasa	1467.69	2	733.8	874.316	<0.001
Tiempo	0.46	1	0.5	0.543	0.464739
Interacción pH- Biomasa	79.05	6	13.2	15.697	<0.001
Interacción pH-tiempo	38.40	3	12.8	15.251	<0.001
Interacción tiempo-biomasa	20.67	2	10.3	12.314	<0.001
Interacción de todos los factores	143.65	6	23.9	28.524	<0.001
Error	40.29	48	0.8		
Total	5213.01	47			

APÉNDICE C

EFFECTO DEL SEGUNDO LAVADO SOBRE LAS CAPACIDADES DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO EN LOS BIOSORBENTES SELECCIONADOS

La Figura 22 muestra las capacidades de adsorción de AM en RMS, PZM y GAT después de un segundo lavado posterior al proceso de molienda. Las soluciones de lavado fueron agua destilada, NaOH 0.01 N y HCl 0.01 N. La capacidad de adsorción de RMS presentó un incremento con cada una de las tres soluciones de lavado, no obstante, este incremento presentó magnitudes semejantes en cada caso. Por otro lado, PZM, debido a su alta afinidad, no presentó un incremento considerable después del segundo lavado, por el contrario, presentó un decremento con el empleo de NaOH 0.01 N probablemente debido a reacciones de hidrolisis y la solubilizarían de componentes con sitios de adsorción. Finalmente, un segundo lavado del GAT presentó poco efecto sobre su capacidad de adsorción de AM.

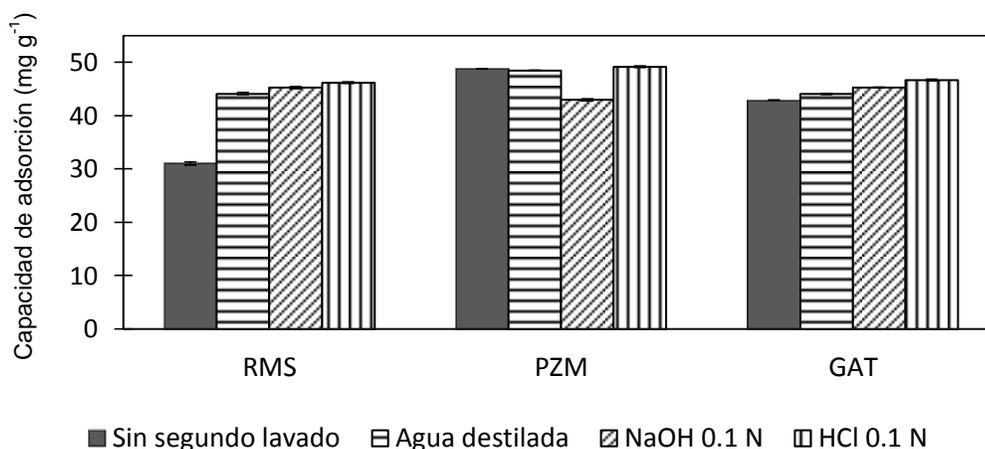


Figura 22. Efecto del segundo lavado sobre las capacidades de adsorción de azul de metileno en pericarpio de *Zea mays* (PZM), residuo de *Medicago sativa* (RMS) y bagaso de *Agave tequilana* (GAT) ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, 30°C , pH 8 y dosis de biomasa de 1 g L^{-1}).

APÉNDICE D

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO EN LOS BIOSORBENTES SELECCIONADOS (RMS, PZM Y GAT) Y CARBÓN ACTIVADO COMERCIAL

Los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin ajustados a los datos experimentales de adsorción de AM en carbón activado comercial, RMS, PZM y GAT son presentados en las figuras 23, 24, 25 y 26, respectivamente.

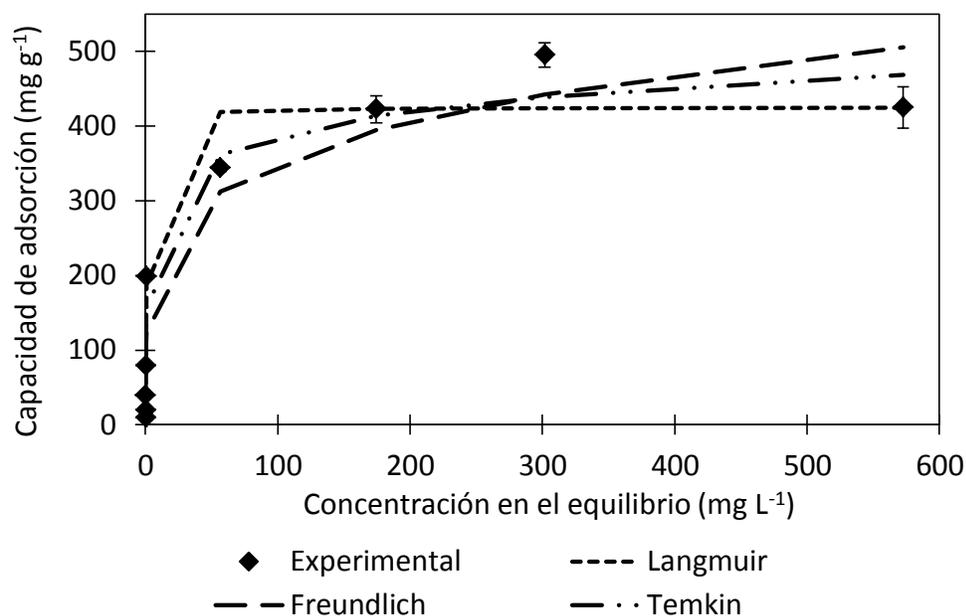


Figura 23. Isotermas de adsorción de azul de metileno en carbón activado comercial a 45°C (pH 8 y dosis de biomasa de 1 g L⁻¹). Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados por los modelos.

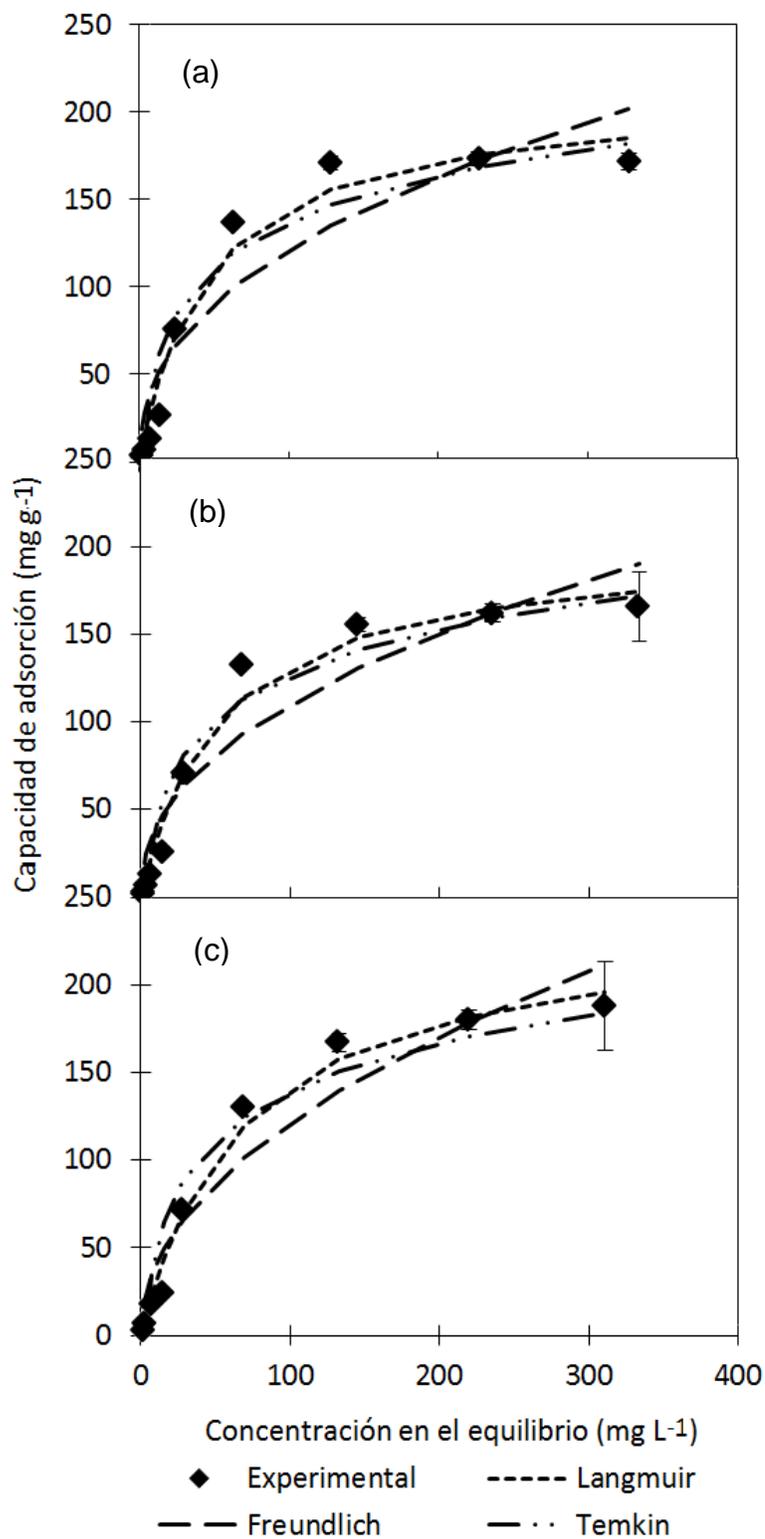


Figura 24. Isothermas de adsorción de azul de metileno en residuo de *Medicago sativa* a: a) 25°C, b) 35°C y c) 45°C (pH 8 y dosis de biomasa de 1 g L⁻¹). Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados por los modelos.

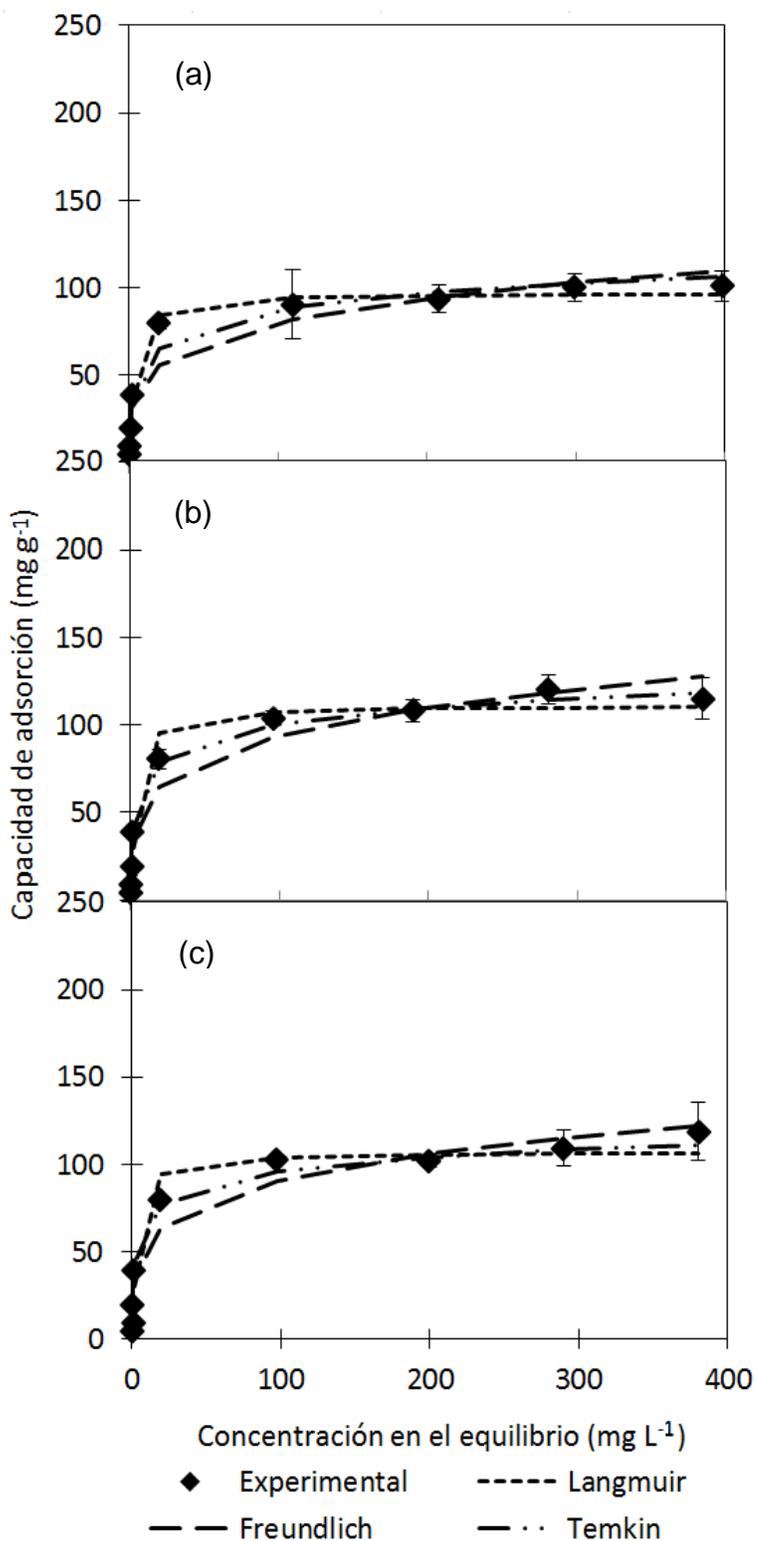


Figura 25. Isothermas de adsorción de azul de metileno en pericarpio de *Zea mays* a: a) 25°C, b) 35°C y c) 45°C (pH 8 y dosis de biomasa de 1 g L⁻¹). Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados por los modelos.

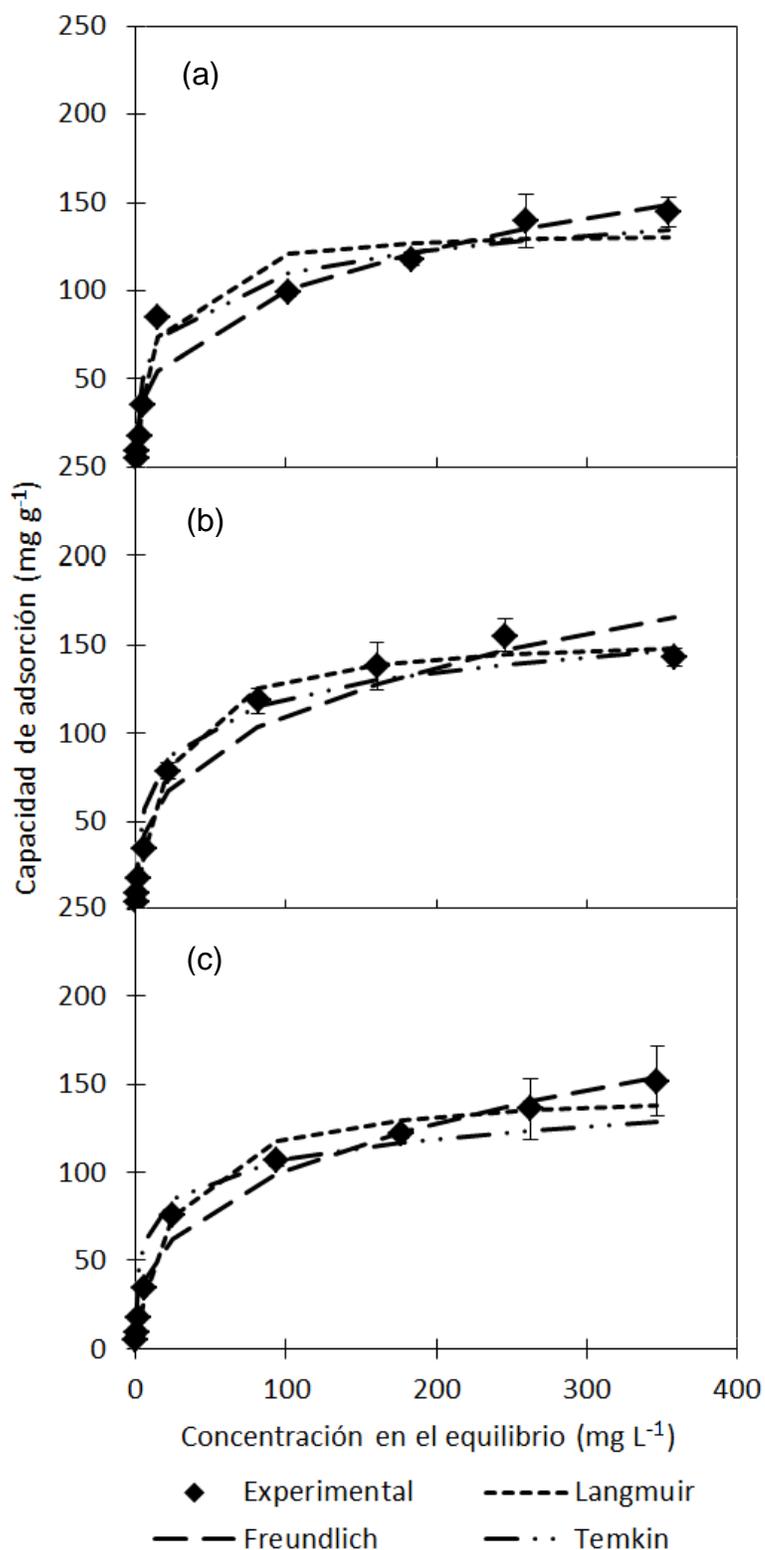


Figura 26. Isothermas de adsorción de azul de metileno en bagazo de *Agave tequilana* a: a) 25°C, b) 35°C y c) 45°C (pH 8 y dosis de biomasa de 1 g L^{-1}). Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados por los modelos.

APÉNDICE E

CINÉTICAS DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO EN LOS BIOSORBENTES SELECCIONADOS (RMS, PZM Y GAT) Y CARBÓN ACTIVADO COMERCIAL

Los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intrapartícula ajustados a los datos experimentales de adsorción de AM en carbón activado comercial, RMS, PZM y GAT son presentados en las figuras 27, 28, 29 y 30, respectivamente.

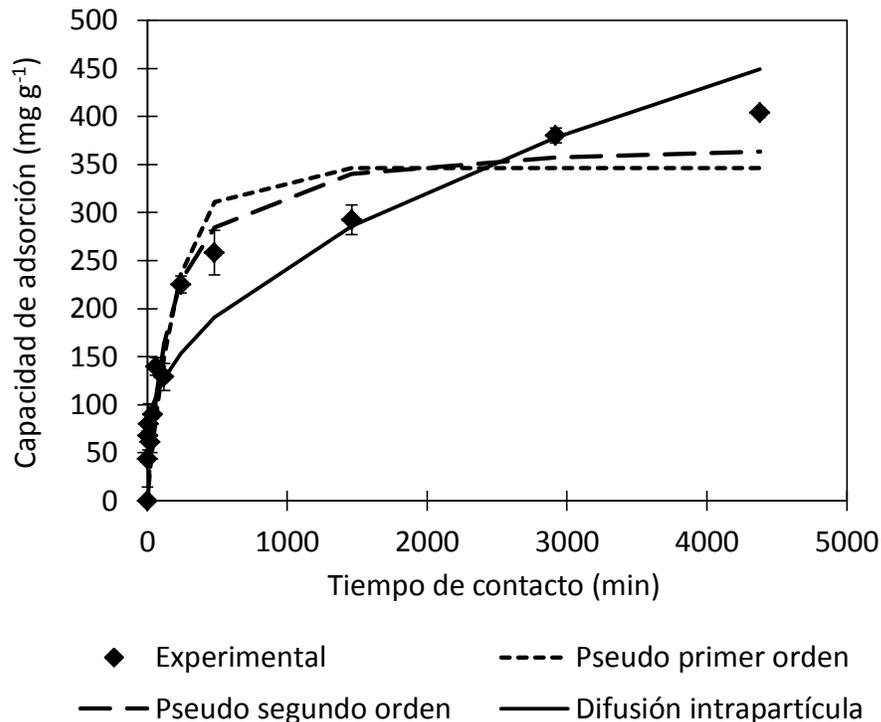


Figura 27. Cinéticas de adsorción de azul de metileno en carbón activado comercial ($C_0 = 500 \text{ mg L}^{-1}$, pH 8, 35°C y dosis de biomasa de 1 g L^{-1}). Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados por los modelos.

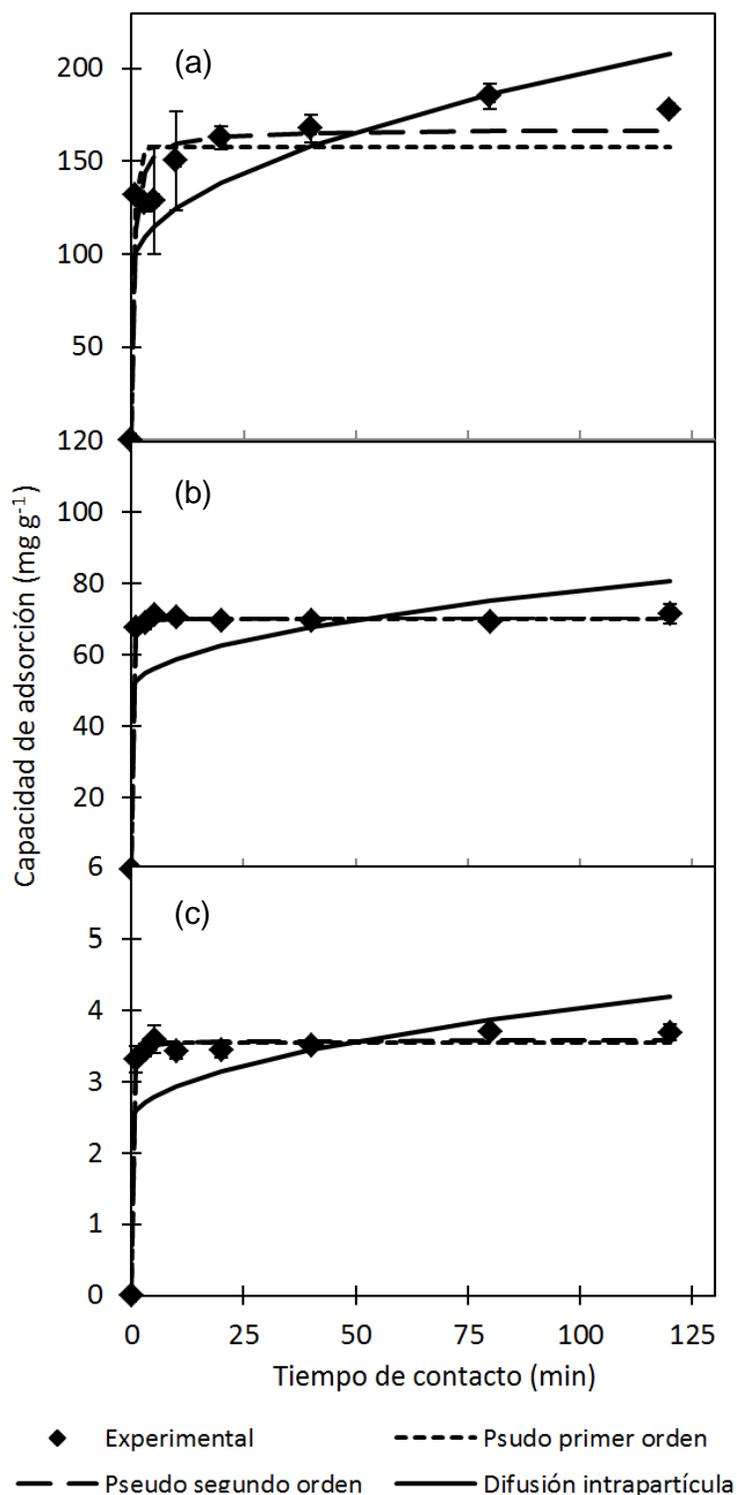


Figura 28. Cinéticas de adsorción de azul de metileno en residuo de *Medicago sativa* a concentraciones iniciales de: a) 500 mg L^{-1} , b) 100 mg L^{-1} y c) 5 mg L^{-1} (pH 8, 35°C y dosis de biomasa de 1 g L^{-1}). Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados por los modelos.

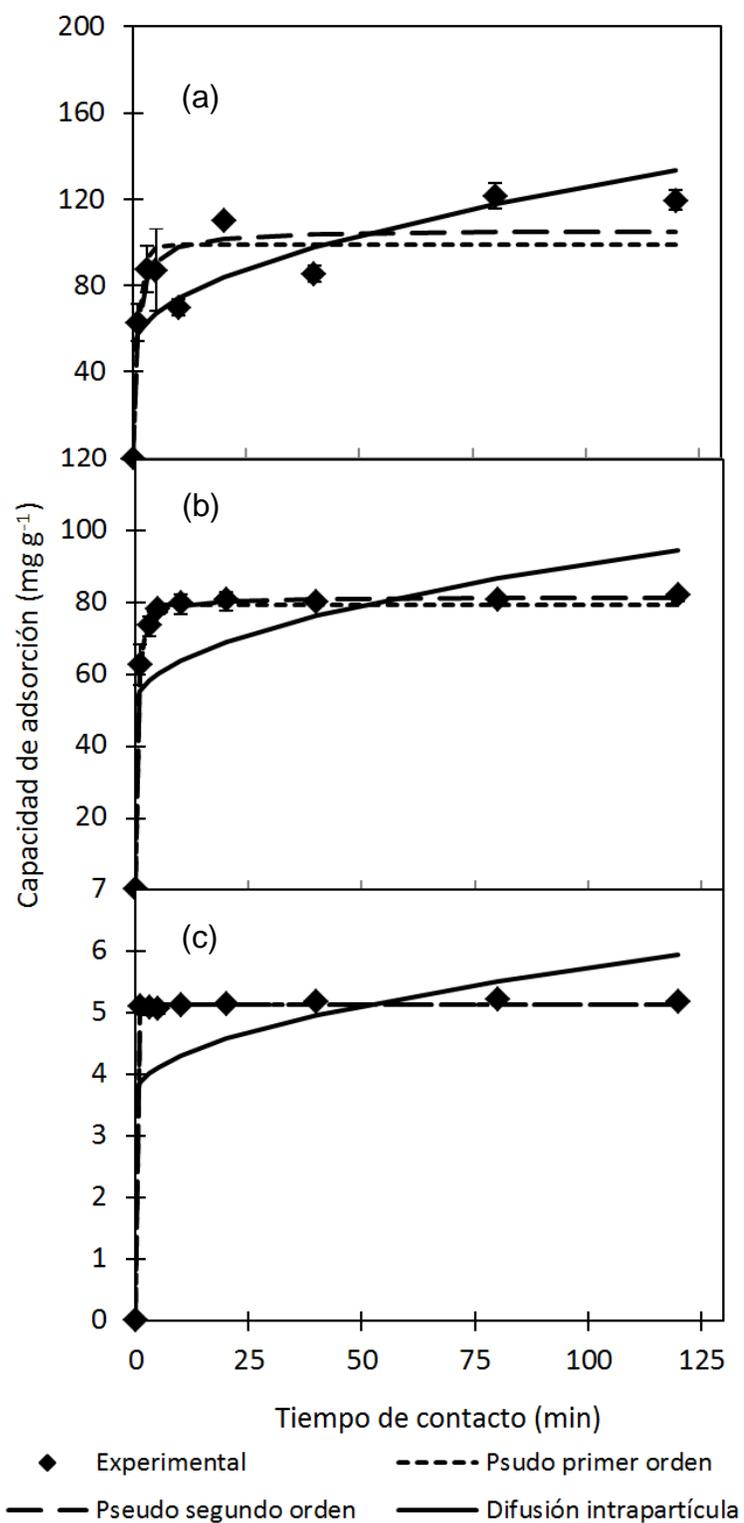


Figura 29. Cinéticas de adsorción de azul de metileno en pericarpio de *Zea mays* a concentraciones iniciales de: a) 500 mg L^{-1} , b) 100 mg L^{-1} y c) 5 mg L^{-1} (pH 8, 35°C y dosis de biomasa de 1 g L^{-1}). Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados por los modelos.

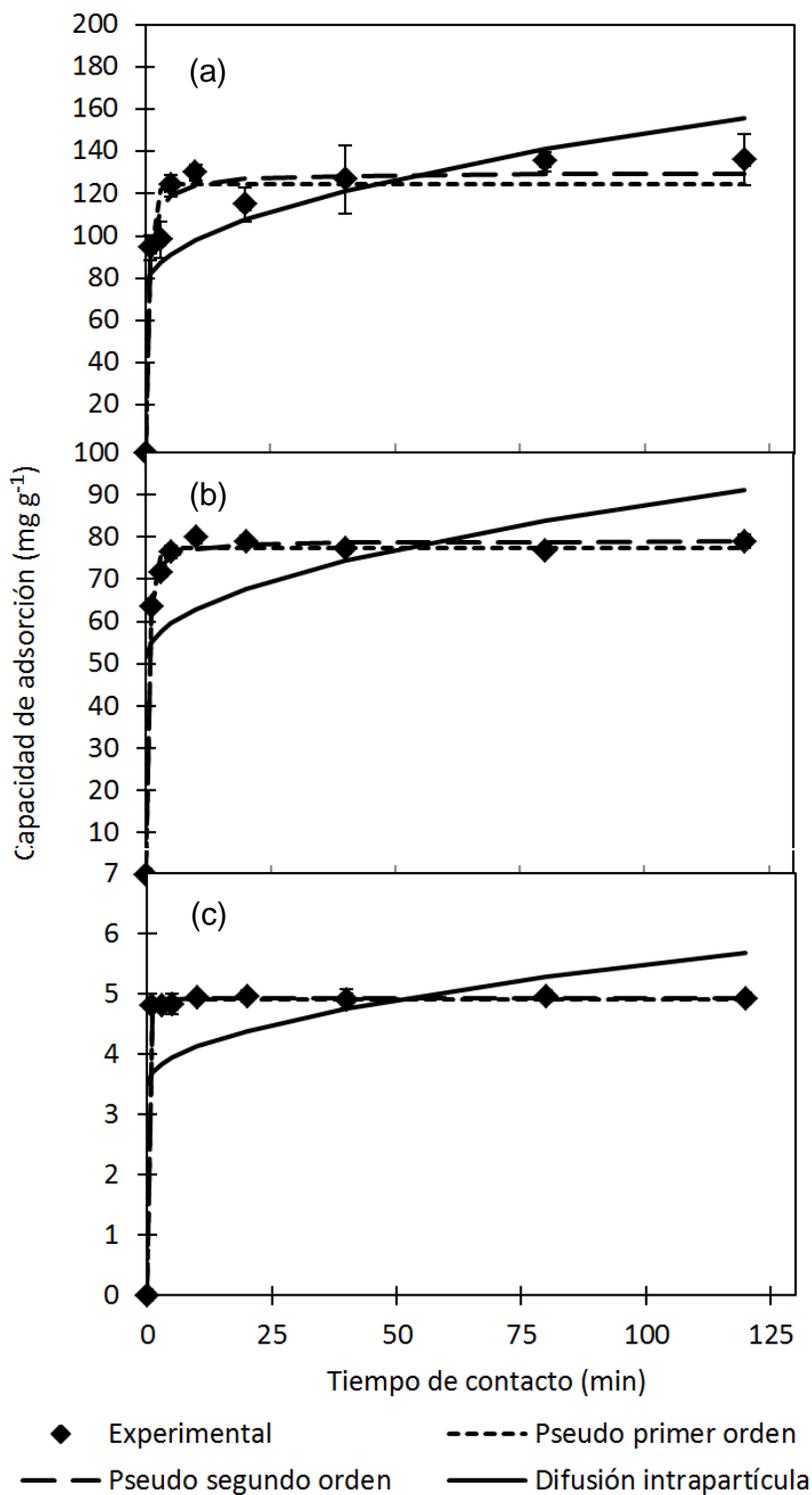


Figura 30. Cinéticas de adsorción de azul de metileno en bagazo de *Agave tequilana* a concentraciones iniciales de: a) 500 mg L^{-1} , b) 100 mg L^{-1} y c) 5 mg L^{-1} (pH 8, 35°C y dosis de biomasa de 1 g L^{-1}). Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados por los modelos.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

José Martín Rosas Castor

Candidato para el Grado de

Maestro en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Tesis: APLICACIÓN DE RESIDUOS AGRÍCOLAS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA
CONTAMINADA CON COLORANTES

EDAD: 25 años

Biografía:

Datos Personales: Nacido en San Nicolás de los Garza, Nuevo León el 14 de Marzo de 1987, hijo de Martín Rosas Morales y María Enriqueta Castor Agüero.

Educación: Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido Químico Farmacéutico Biólogo en 2008, con acentuación en alimentos.

Experiencia Profesional: Auxiliar de Investigación de Ciasa Sucursal, Grupo Maseca, desde 2007 hasta 2010.