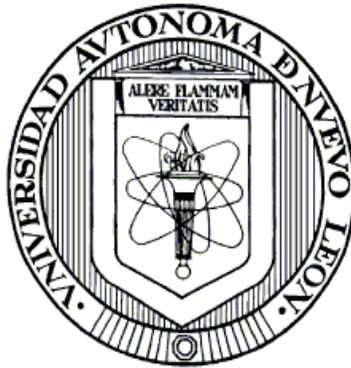


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



BIOSORCIÓN DEL COLORANTE ROJO CONGO EN SISTEMAS
EN LOTE UTILIZANDO BIOMASA DE *Chlorella* sp.

Por

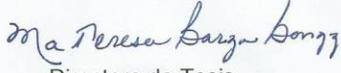
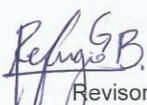
ALEJANDRA MARTÍNEZ TRISTÁN

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

Julio 2012

BIOSORCIÓN DEL COLORANTE ROJO CONGO EN SISTEMAS EN LOTE
UTILIZANDO BIOMASA DE *Chlorella* sp.

Aprobación de la tesis:

 Directora de Tesis Dra. María Teresa Garza González
 Co Directora Dra. Mónica María Alcalá Rodríguez
 Revisor Dr. Eduardo Soto Regalado
 Revisor Dr. Felipe de Jesús Cerino
 Revisor Dr. Refugio Bernardo García Reyes
 Subdirectora de Estudios de Posgrado Dra. María Teresa Garza González

RESUMEN

Alejandra Martínez Tristán

Fecha de graduación: Julio 2012

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: BIOSORCIÓN DEL COLORANTE ROJO CONGO EN SISTEMAS EN LOTE UTILIZANDO BIOMASA DE *Chlorella* sp.

Número de páginas: 91

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

Área de Estudio: Biotecnología

Resumen:

Se llevó a cabo el estudio de la biosorción del colorante rojo congo del agua, utilizando biomasa del alga *Chlorella* sp. en sistemas en lote. Se caracterizó la biomasa y se evaluó el efecto del pH, dosis de biomasa y tiempo de contacto sobre la remoción del colorante. Además, se obtuvieron los parámetros de las isotermas y la cinética de adsorción. Finalmente, se llevaron a cabo varios ciclos de biosorción y desorción del rojo congo utilizando la misma biomasa.

Contribuciones y Conclusiones:

La principal contribución de este trabajo es la aplicación de un material de bajo costo, ecológico y fácil de obtener para la remoción y recuperación del colorante tóxico rojo congo. Se comprobó que la biomasa de *Chlorella* sp. remueve el 90.44% ($q = 44.97$ mg/g) del colorante a pH 2, 25°C partiendo de una concentración de 50 mg/L de colorante utilizando 0.01 g de biomasa. La cinética de biosorción de este sistema está delimitada por dos etapas una rápida (0 a 10 minutos) y otra lenta después de los 10 minutos, aproximadamente. La primera etapa se debe a la transferencia externa del colorante mientras que la segunda etapa es debido a la difusión del colorante hacia el interior del biosorbente. La cinética de biosorción puede predecirse con un modelo de pseudo segundo orden con una constante cinética de 0.0219 g/mg·min a pH 2, 120 rpm y 25°C. Un pH ácido de 2 fue favorable para la adsorción de rojo congo. La biomasa de *Chlorella* sp. puede ser utilizada al menos en cuatro ciclos de sorción-desorción con una eficiencia de adsorción superior al 80%. Estas características hacen de la biomasa un buen adsorbente para su posible aplicación en las plantas de tratamiento de aguas residuales de las industrias contaminadas con colorantes.

FIRMA DEL ASESOR: _____

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL, por el apoyo económico proporcionado y por abrirme las puertas de sus instalaciones y la ayuda prestada por cada una de las personas que se encuentran trabajando en este plantel.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León por apoyo económico otorgado en el proyecto PAICYT 2009- clave: IT 269-09.

A mí asesora la Dra. María Teresa Garza González por aceptarme como becaria, dirigir, corregir, proporcionar bibliografía y dar seguimiento a los resultados de la tesis.

A los profesores del Comité revisor de la tesis Dra. María Teresa Garza González, Dra. Mónica María Alcalá Rodríguez, Dr. Eduardo Soto Regalado, Dr. Felipe de Jesús Cerino y Dr. Refugio Bernardo García Reyes por su apoyo y sus consejos para enriquecer mi proyecto de tesis y por ayudarme a crecer como profesionista.

A mis padres: Sr. Juan Martínez Canizales y Sra. María de Jesús Tristán Salazar por su apoyo, consejos, paciencia y por enseñarme la importancia del estudio.

A la M. C. Adriana Liñán Montes por su apoyo, consejos y por permitirme realizar gran parte del proyecto en el Laboratorio de instrumentación analítica.

A la Q.F.B. Berenice López González por realizar el FTIR y por permitirme realizar los experimentos en su área de trabajo.

A los estudiantes de L.Q.I. Daniela Yazmín Vázquez Santos, Francisco Medrano Legorreta y Cinthia Viridiana Sepúlveda Cervantes por ayudarme con el trabajo experimental.

A la L.Q.I. Gloria Lourdes Dimas Rivera por sus consejos sobre las curvas de calibración e isotermas y a la M.C. Margarita Loredo por su ayuda en la elaboración de gráficas.

A mis compañeros y amigos de la Facultad de Ciencias Químicas: Mirtala, Gloria, Margarita, Martín, Jorge, Donají, Juany por el apoyo brindado en los momentos difíciles, consejos, sugerencias,.... por compartir.

GRACIAS!

DEDICATORIA

*A las personas que trabajan por el respeto a la vida en todas sus
manifestaciones*

.

TABLA DE CONTENIDO

Sección	Página
Resumen	i
Agradecimientos	ii
Dedicatoria	iv
Tabla de contenido	1
Índice de tablas	3
Índice de figuras	5
Lista de abreviaturas	7
CAPÍTULO 1 Introducción	9
1.1 Justificación	10
CAPÍTULO 2 Antecedentes	12
2.1 Colorantes	12
2.1.1 Contaminación por colorantes	12
2.1.2 Colorante rojo congo	13
2.2 Tratamientos para la eliminación de colorantes	14
2.2.1 Tratamientos fisicoquímicos	14
2.2.2 Tratamientos biológicos	15
2.3 Biosorción	16
2.4 Biosorción de colorantes ácidos con diferentes tipos de biosorbentes	17
2.5 Uso de algas para remoción de colorantes	18
2.6 Características de <i>Chlorella</i> sp.	19
2.6.1 La pared celular	20
2.7 Factores que afectan la biosorción	21
2.7.1 pH	25
2.7.2 Temperatura	26
2.7.3 Dosis de biomasa	27
2.7.4 Tiempo de contacto	28
2.8 Equilibrio de biosorción	28
2.8.1 Cinética de biosorción	28
2.8.2 Isotermas de adsorción	30
2.8.3 Modelo de Langmuir	31
2.8.4 Modelo de Freundlich	32
2.9 Elución del colorante	33
CAPÍTULO 3 Hipótesis	35
3.1 Objetivo general	35
3.2 Objetivos particulares	35
CAPÍTULO 4 Materiales y métodos	36
4.1 Material, equipo y ubicación	36
4.2 Preparación de soluciones	37
4.3 Preparación del biosorbente	37

4.3.1 Obtención de la biomasa de <i>Chlorella</i> sp.	37
4.3.2 Caracterización de la biomasa de <i>Chlorella</i> sp.	38
4.3.2.1 Espectro de infrarrojo de <i>Chlorella</i> sp.	38
4.3.2.2 Determinación del punto de carga cero	39
4.3.2.3 Determinación de los sitios ácidos y básicos	39
4.4 Experimentos de biosorción por lotes	41
4.4.1 Cinética de biosorción	41
4.4.2 Elaboración de las isotermas de adsorción	43
4.4.3 Elución del colorante	43
4.4.4 Ciclos de sorción-desorción	45
4.5 Disposición de los residuos generados	45
CAPÍTULO 5 Resultados y discusión	46
5.1 Caracterización del biosorbente	46
5.1.1 Análisis por ATR-FTIR de la biomasa de <i>Chlorella</i> sp.	46
5.1.2 Determinación del pH de punto de carga cero	47
5.1.3 Determinación de los sitios activos	49
5.2 Evaluación del proceso de biosorción por lotes	51
5.2.1 Efecto de las variables del procesos	51
5.3 Cinética de biosorción	56
5.3.1 Cinética de biosorción a diferentes condiciones	56
5.3.2 Modelos cinéticos	57
5.3.2.1 Pseudo primer orden	58
5.3.2.2 Pseudo segundo orden	58
5.4 Isotermas de adsorción	65
5.4.1 Modelo de Langmuir	67
5.4.2 Modelo de Freundlich	68
5.5 Elución del colorante	71
5.6 Ciclos de sorción-desorción	73
CAPÍTULO 6 Conclusiones	77
CAPÍTULO 7 Recomendaciones	78
BIBLIOGRAFÍA	79
ANEXOS	86

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA	Página
TABLA I: Resumen de métodos fisicoquímicos para la eliminación de contaminantes	14
TABLA II: Resumen de las capacidades de biosorción de colorantes ácidos de distintos tipos de biosorbentes	17
TABLA III: Resumen de las capacidades de biosorción de colorantes de distintos tipos de biomasa de algas	18
TABLA IV: Composición media de la <i>Chlorella</i> desecada	20
TABLA V: Condiciones experimentales para la adsorción de rojo congo con diferentes materiales adsorbentes	24
TABLA VI: Lista de reactivos	36
TABLA VII: Propiedades físicas y químicas del rojo congo	37
TABLA VIII: Condiciones utilizadas para realizar las curvas de calibración	37
TABLA IX: Medio de cultivo BG-11	38
TABLA X: Condiciones de operación para el estudio de la cinética de biosorción del rojo congo utilizando biomasa de <i>Chlorella</i> sp.	41
TABLA XI: Eluentes utilizados en experimentos de desorción del colorante rojo congo de la biomasa de <i>Chlorella</i> sp.	43
TABLA XII: Cantidad de grupos funcionales ácidos totales para la <i>Chlorella</i> sp.	50
TABLA XIII: Eficiencia de remoción (%) de rojo congo en biomasa de <i>Chlorella</i> sp. a 25° C	51
TABLA XIV: Parámetros cinéticos del modelo de pseudo-segundo orden para la remoción del rojo congo a una $C_0=50$ mg/L, pH inicial 2, 25°C y diferentes dosis de biomasa de <i>Chlorella</i> sp.	61
TABLA XV: Parámetros cinéticos del modelo de pseudo-segundo orden para la remoción del rojo congo a una $C_0=50$ mg/L, pH inicial 4, 25°C y diferentes dosis de biomasa de <i>Chlorella</i> sp.	62
TABLA XVI: Comparación de diferentes parámetros de la biosorción de rojo congo en <i>Chlorella</i> sp. a pH inicial 2 t_{eq} 10 min.	62
TABLA XVII: Comparación de diferentes parámetros de la biosorción de rojo congo en <i>Chlorella</i> sp. a pH inicial 4 t_{eq} 10 min.	63
TABLA XVIII: Porcentaje de error promedio de los datos experimentales y predichos por el modelo cinético para la adsorción de rojo congo en <i>Chlorella</i> sp. a	64

pH inicial 2.

TABLA XIX Parámetros de equilibrio de biosorción para los modelos de Langmuir y Freundlich	69
TABLA XX: Resultados de las isothermas de adsorción de los modelos de Langmuir y Freundlich	70
TABLA XXI: Eficiencia de la desorción de rojo congo para cada eluente utilizado	72
TABLA XXII: Resultados de los experimentos de biosorción-desorción del colorante rojo congo utilizando biomasa de <i>Chlorella</i> sp.	73
TABLA XXIII: Comparación de la capacidad máxima de adsorción de diferentes adsorbentes para la remoción de rojo congo	75
TABLA XXIV: Datos experimentales del proceso de biosorción de rojo congo a un pH ₀ 2, con 0.01 g de biomasa del alga <i>Chlorella</i> sp. respecto al tiempo	85
TABLA XXV: Datos experimentales del proceso de biosorción de rojo congo a un pH ₀ 2, con 0.015 g de biomasa del alga <i>Chlorella</i> sp. respecto al tiempo	86
TABLA XXVI: Datos experimentales del proceso de biosorción de rojo congo a un pH ₀ 2, con 0.020 g de biomasa del alga <i>Chlorella</i> sp. respecto al tiempo	86
TABLA XXVII: Datos experimentales del proceso de biosorción de rojo congo a un pH ₀ 2, con 0.025 g de biomasa del alga <i>Chlorella</i> sp. respecto al tiempo	87
TABLA XXVIII: Datos experimentales del proceso de biosorción de rojo congo a un pH ₀ 4, con 0.01 g de biomasa del alga <i>Chlorella</i> sp. respecto al tiempo	87
TABLA XXIX: Datos experimentales del proceso de biosorción de rojo congo a un pH ₀ 4, con 0.015 g de biomasa del alga <i>Chlorella</i> sp. respecto al tiempo	87
TABLA XXX: Datos experimentales del proceso de biosorción de rojo congo a un pH ₀ 4, con 0.020 g de biomasa del alga <i>Chlorella</i> sp. respecto al tiempo	88
TABLA XXXI: Datos experimentales del proceso de biosorción de rojo congo a un pH ₀ 4, con 0.025 g de biomasa del alga <i>Chlorella</i> sp. respecto al tiempo	88

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	Página
Figura 1. Estructura del colorante rojo congo	13
Figura 2. Célula de <i>Chlorella</i> sp.	20
Figura 3. Estructura de la pared celular de <i>Chlorella</i> sp.	21
Figura 4. Espectro de ATR-FTIR del alga <i>Chlorella</i> sp.	47
Figura 5. Titulación potenciométrica de <i>Chlorella</i> sp. contra el blanco.	48
Figura 6. Distribución de la carga superficial de biomasa de <i>Chlorella</i> sp.	49
Figura 7. Densidad de grupos ácidos y básicos totales biomasa de <i>Chlorella</i> sp.	51
Figura 8. Efecto de la dosis de biomasa sobre la eficiencia de remoción y la capacidad de adsorción (q) de rojo congo en <i>Chlorella</i> sp. (pH inicial 2, 25°C, C ₀ 50 mg/L y tiempo de contacto de 10 min.)	53
Figura 9. Efecto de la dosis de biomasa sobre la eficiencia de remoción y la capacidad de adsorción (q) de rojo congo en <i>Chlorella</i> sp. (pH inicial 4, 25°C, C ₀ 50 mg/L y tiempo de contacto de 10 min.)	53
Figura 10. Efecto del tiempo de contacto en la biosorción del rojo congo en disoluciones sintéticas de 50 mg/L, pH inicial 2, 25°C y utilizando diferentes dosis de biomasa de <i>Chlorella</i> sp.	54
Figura 11. Efecto del tiempo de contacto en la biosorción del rojo congo en disoluciones sintéticas de 50 mg/L, pH inicial 4, 25°C y utilizando diferentes dosis de biomasa de <i>Chlorella</i> sp.	55
Figura 12. Variación de la capacidad de adsorción respecto al tiempo del rojo congo en disoluciones sintéticas de 50 mg/L, pH inicial 2, 25°C y utilizando dosis de biomasa de <i>Chlorella</i> sp. 0.01, 0.015, 0.020 y 0.025 g.	56
Figura 13. Variación de la capacidad de adsorción respecto al tiempo de contacto entre el rojo congo en disoluciones sintéticas de 50 mg/L, pH inicial 4, 25°C y utilizando dosis de biomasa de <i>Chlorella</i> sp. 0.01, 0.015, 0.020 y 0.025 g.	57
Figura 14. Modelo cinético de pseudo-primer orden de la biosorción de rojo congo de disoluciones de 50 mg/L a pH inicial 2, 25°C utilizando diferentes concentraciones de biomasa de <i>Chlorella</i> sp.	58
Figura 15. Modelo cinético de pseudo-segundo orden de la biosorción de rojo congo de disoluciones de 50 mg/L a pH inicial 2, 25°C	58

utilizando diferentes concentraciones de biomasa de *Chlorella sp.* de rojo congo

- Figura 16.** Isoterma de adsorción de rojo congo sobre biomasa de *Chlorella sp.* a pH inicial 2 y 25°C. 66
- Figura 17.** Isoterma de Langmuir para la biosorción de rojo congo utilizando biomasa de *Chlorella sp.* a pH inicial 2 y 25°C. 67
- Figura 18.** Isoterma de Freundlich linealizada para la biosorción de rojo congo utilizando biomasa de *Chlorella sp.* a pH inicial 2 y 25°C. 68
- Figura 19.** Comparación de los modelos de Freundlich y Langmuir con respecto a los resultados experimentales. 71
- Figura 20.** Variación de la eficiencia de la remoción (a) y capacidad de adsorción (b) de la biomasa de *Chlorella sp.* en diferentes ciclos de sorción-desorción. 74

LISTA DE ABREVIATURAS

Å	Angstrom
b	Constante de Langmuir que representa la afinidad que presenta la biomasa por el contaminante (L/mg)
°C	Grados Celsius
C_{eq}	Concentración en el equilibrio (mg/L)
C_f	Concentración final de la disolución de colorante (mg/L)
C_{fn}	Concentración final de la solución neutralizante (eq/L)
C_{ft}	Concentración final de la solución titulante (eq/L)
C₀	Concentración inicial de la disolución de colorante (mg/L)
Cot	Concentración inicial de la solución titulante (eq/L)
Csa	Concentración de sitios activos (eq/g)
C_T	Concentración de la solución titulante (eq/L)
DEQ	Desarrollo de especialidades químicas
h	Velocidad inicial de adsorción (mg/gmin)
k	Constante de velocidad de reacción (L/mgs) ^{1/n}
k₁	Constante de velocidad de pseudo primer orden (min ⁻¹)
k₂	Constante de velocidad de pseudo segundo orden [g/mg·min]
K_f	Constante de proporcionalidad (L/g)
m	Masa del biosorbente (g)
mL	Mililitros
µm	micras
N	Número de mediciones
n	Afinidad que representa la biomasa por el contaminante
nm	Nanómetro
pH	Logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno
ppm	Partes por millón
q_e	Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)
q_{exp}	Capacidad de adsorción experimental (mg/g)
q_m	Capacidad máxima de adsorción (mg/g)

q_{sim}	Capacidad de adsorción simulada (mg/g)
q_t	Capacidad de adsorción en un tiempo determinado (mg/g)
R^2	Coeficiente de determinación
RC	Rojo congo
rpm	Revoluciones por minuto
t	Tiempo (min)
t_{eq}	Tiempo de equilibrio (min)
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
V	Volumen de la disolución de colorante (L)
V_m	Volumen de la muestra de la solución neutralizante (eq/L)
V_{on}	Volumen inicial de la solución titulante (L)
V_T	Volumen gastado de la solución titulante (L)

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

Uno de los múltiples problemas que enfrenta nuestro país es la contaminación, y dentro de ésta la que se lleva a cabo principalmente en cuerpos de agua.

Actualmente, se ha incrementado el número de compuestos orgánicos que están siendo descargados al ambiente. Industrias tales como la textil, papelera, imprentas, metalúrgica, petroquímica, pesticidas, pinturas, solventes y farmacéuticas, entre otras, emplean grandes volúmenes de agua, y compuestos químicos orgánicos en sus procesos. Estos compuestos químicos (entre los que se encuentran los pigmentos y colorantes) muestran una gran diferencia en su composición química, peso molecular y toxicidad, lo que pudiera provocar graves daños al ambiente al ser liberados sin control dado que su eliminación es difícil (Aksu, 2005).

Los colorantes que se descargan en el medio acuático sin tratamiento alguno, dañan los ecosistemas al producir efectos tóxicos en peces y otros organismos ya que inhiben la fotosíntesis debido al bloqueo de la penetración de la luz solar a través del agua; muchos colorantes anteriormente fueron conocidos carcinógenos tales como la bencidina, la cual se puede formar como un resultado del metabolismo (Baughman y Perenich, 1988).

Diversos métodos físicos y químicos han sido aplicados para el tratamiento de efluentes que contienen colorantes. Entre estos se pueden incluir: coagulación, floculación-filtración-sedimentación, ozonización y oxidación química (Albanis *et al.*, 2000; Nyholm *et al.*, 1992; Mavros *et al.*, 1994). No obstante, algunos de estos métodos

presentan el inconveniente de que producen grandes cantidades de lodo tóxico acarreado problemas de disposición final y con un alto costo en los reactivos (Aksu y Dönmez, 2003). Además, no siempre son efectivos para eliminar colorantes, especialmente los compuestos con enlaces tipo azo como el colorante ácido rojo congo, de gran uso en la industria textil.

Actualmente la biotecnología ofrece una gran posibilidad de restauración de mantos acuíferos contando con amplias ventajas sobre las otras tecnologías tales como: su bajo costo, su posibilidad de trabajar con grandes volúmenes de efluentes contaminados y la gran eficiencia para retener los contaminantes (Guezguez *et al.*, 2009).

En este proyecto se propone evaluar la eficiencia de la biomasa de *Chlorella* sp. como biosorbente del colorante rojo congo.

JUSTIFICACIÓN

Los colorantes utilizados en la industria, que son descargados al medio acuático sin tratamiento alguno, pueden dañar la naturaleza estética de los cuerpos de agua, inhibir el desarrollo de los animales y plantas acuáticas dado que éstos disminuyen la penetración de la luz solar (Fernández *et al.*, 2007). Por lo tanto, la eliminación de colorantes de los efluentes de la industria es de suma importancia para el buen mantenimiento de la salud de los ecosistemas.

En el mundo se producen más de 700,000 toneladas de colorante y cerca de 10,000 tipos diferentes. Desafortunadamente, alrededor del 10 al 15% del total de

colorantes producidos, se liberan directamente a los ecosistemas acuáticos a través de los efluentes industriales (Aksu, 2005).

Se ha comprobado que las algas tienen un potencial de uso como biosorbente de colorantes ya que su disponibilidad es alta (tanto en agua salada o dulce) y económica, tienen una área superficial relativamente alta y presentan una gran afinidad por varios contaminantes (Dönmez y Aksu, 2002; Tien, 2002).

Los resultados de este estudio pueden ser de utilidad para demostrar que la biomasa de algas tiene el potencial de eliminación de colorantes en aguas de desecho industriales. De esta forma, esta investigación explora una alternativa prometedora de adsorción renovable y de bajo costo (\$6.22) comparada con el carbón activado comercial cuyo valor en el mercado es de 33 pesos por kilo.

Capítulo 2

ANTECEDENTES

2.1 Colorantes

Contaminación por colorantes

Los colorantes sintéticos son un grupo de contaminantes orgánicos que constituyen una problemática más de las aguas residuales, por su alta demanda química y biológica de oxígeno, componentes tóxicos y el color, el cual es el primer contaminante en ser reconocido a simple vista. Los colorantes incluso a bajas concentraciones pueden afectar significativamente la actividad fotosintética en los organismos acuáticos debido a la reducción de la penetración de luz y pueden también ser tóxicos a algunas formas de vida acuáticas (Fu y Viraraghavan, 2001). Además, algunos de estos compuestos son cancerígenos, mutagénicos, pueden causar alergias, dermatitis e irritación de la piel (Namasivayam y Kavitha, 2002; Bhatnagar *et al.*, 2005).

Comúnmente los colorantes tienen un origen sintético y una compleja estructura aromática, la cual los hace muy estables y recalcitrantes. De acuerdo a su estructura y los grupos funcionales, los colorantes se clasifican en: aniónicos-directos, ácidos y pigmentos reactivos, cationes-básicos y no iónicos-dispersos (Mishra y Tripathy, 1993). En la industria textil, los más utilizados son los colorantes azoicos, antraquinónicos, y derivados de trifenilmetano o de ftalocianina (Forgacs, 2004).

2.1.1 Colorante Rojo Congo

El rojo congo (figura 1) es un colorante diazo-aniónico (Fu y Viraraghavan, 2002). Este colorante además de afectar la estética, la transparencia del agua y la solubilidad de oxígeno en los cuerpos de agua, se ha reportado como altamente tóxico para los seres vivos por provocar carcinogénesis, mutagénesis, teratogénesis, daños respiratorios, alergias y problemas durante el embarazo (Bhattacharyya y Sharma, 2004; Han, 2008).

El rojo congo o sal del ácido naftilensulfónico 3,3'-(4,4'-bifenilenbis (azo)bis(4amino) disódico es preparada por una tetradiazotación con bencidina y ácido naftilsulfónico. Los enlaces covalentes en la molécula le confieren estabilidad, que junto con la estructura molecular compleja dificultan la biodegradación y la fotodegradación.

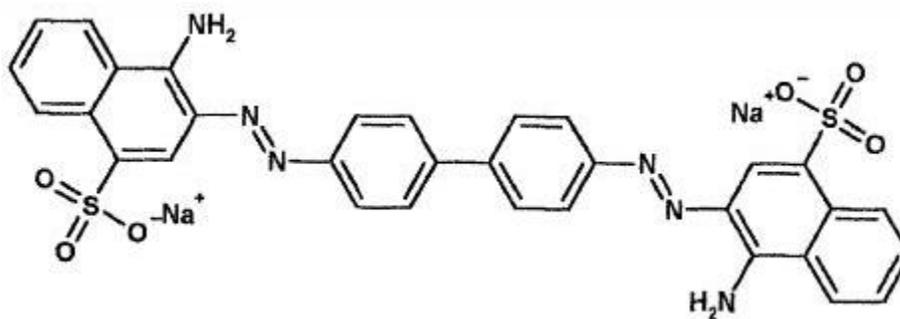


Figura 1. Estructura del colorante rojo congo

Este colorante aniónico puede ser metabolizado a bencidina conocido carcinogénico humano (Mall *et al.*, 2005). Los efluentes que contienen el colorante rojo congo provienen de la industria textil, pigmentos, plásticos, e imprentas, entre otras (Purkait *et al.*, 2007; Pavan *et al.*, 2008).

Existen varias técnicas para tratar estos contaminantes, la eficiencia de éstas depende de una serie de factores tales como: el tiempo de contacto, el pH de la solución, la temperatura, la concentración e incluso la misma naturaleza del material adsorbente.

2.2 Tratamientos para la eliminación de colorantes

2.2.1 Tratamientos fisicoquímicos

Diferentes métodos han sido utilizados para remover los colorantes sintéticos del agua. Dentro de los métodos de remoción se encuentran: los tratamientos físicos como la adsorción en diferentes adsorbentes, tratamientos químicos, como la descomposición química por oxidación y la fotodegradación (Forgacs *et al.*, 2004), así como la coagulación/floculación, el intercambio iónico, entre otros. En la tabla I (fuente: Forgacs *et al.*, 2004), se muestra un resumen de los métodos fisicoquímicos para la eliminación de contaminantes.

TABLA I.

RESUMEN DE MÉTODOS FISICOQUÍMICOS PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES

Métodos físico-químicos	Descripción del método	Ventajas	Desventajas
Fotoquímicos	Reacciones de oxidación utilizando H ₂ O ₂ y UV	Altas velocidades de reacción	Costo del proceso elevado
Ozonización	Reacción de oxidación utilizando ozono gas	Aplicación en el estado gaseoso: no hay alteración de volumen	Vida media corta (20 min) Subproductos de la oxidación
Adsorción con carbón activado	Remoción del colorante por adsorción	Excelente eliminación para gran cantidad de colorantes	Costo elevado Produce efluentes adicionales
Coagulación	Adición de sulfato ferroso o cloruro férrico	Eliminación eficaz	Efectiva solo en un colorante
Fotodegradación	Reacciones de oxidación	Eliminación efectiva	Efectiva solo en un colorante: índigo carmín

2.2.2 Tratamientos biológicos

La aplicación de microorganismos en la biodegradación o remoción de colorantes sintéticos es un tratamiento atractivo debido a las ventajas que representa como: eficiencia en la remoción, disponibilidad y su bajo costo. Gran cantidad de especies biológicas entre las que se encuentran *Aspergillus foetidus* (Sumathi y Manju, 2000), *Trametes versicolor* (Ramsay y Nguyen, 2002), *Rhizopus arrhizus*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Escherichia coli* y *Aspergillus niger*, entre otras, han sido utilizadas para la recuperación y remoción de naranja reactivo, azul de remazol, rojo reactivo 22 y azul básico 9, respectivamente. Lamentablemente muchos de estos contaminantes son estables y muy resistentes al ataque por degradación de los microorganismos (Forgacs *et al.*, 2004).

Recientemente se ha demostrado el uso satisfactorio de biosorbentes, muchos de éstos son no convencionales. Entre los tipos de adsorbentes más utilizados se encuentran: residuos agrícolas e industriales como la cascarilla de arroz (Li y Jia, 2008), biomasas de microorganismos (hongos, algas, levaduras, bacterias), entre otros materiales (Crini, 2006). Estos biosorbentes son efectivos y baratos, abriendo una gran gama de posibilidades para el tratamiento de aguas industriales y de mantos acuíferos contaminados (Aksu, 2005).

2.3 Biosorción

La biosorción es un proceso excelente para la remediación de mantos acuíferos, especialmente cuando las moléculas orgánicas no son biodegradables. En este proceso se puede utilizar la biomasa viva, muerta o inmovilizada para la remoción y recuperación del material contaminante. El proceso de biosorción involucra dos fases: una fase sólida (adsorbente) y una fase líquida que generalmente contiene las especies por adsorber (adsorbato).

El término “biosorción” se utiliza para referirse a la transferencia de contaminantes (adsorbato) hacia la biomasa (adsorbente). En este proceso influyen fuerzas de Van der Waals, atracción electrostática y/o formación de enlaces covalentes entre el adsorbato y el adsorbente. Cuando se utiliza biomasa viva para el proceso de biosorción, los mecanismos metabólicos de captación también pueden contribuir en la remoción de contaminantes orgánicos.

Las ventajas de la biosorción se pueden resumir en: alta selectividad y eficiencia, materias primas abundantes fáciles de obtener, recuperación fácil del biosorbente y con posibilidad de reutilizarse.

Una gran variedad de microorganismos incluyendo hongos (Raghukumar, 2000), algas y levaduras son capaces de remover con alta eficiencia una amplia variedad de colorantes en aguas residuales y su eliminación resulta ser una tecnología viable (Aksu, 2005).

La capacidad de biosorción de estas biomasas se debe a la gran facilidad de atrapar compuestos orgánicos y/o intercambiar iones metálicos. Los grupos funcionales que pueden actuar como sitios de adsorción son: amino, hidroxilo, carboxílico, fosfato,

sulfhidrilos, etc., todos estos grupos son conocidos por su potencial nucleofílico. Sin embargo, la capacidad de biosorción de la biomasa microbiana se afecta significativamente por diferentes variables. Entre ellas se encuentran las características de la biomasa, pH, temperatura, la dosis de biomasa, el tamaño de partícula, concentración inicial de colorante y la velocidad de agitación.

2.4 Biosorción de colorantes ácidos con diferentes tipos de biosorbentes

Distintos tipos de biomasa microbiana han sido estudiados para determinar su potencial para la remoción de colorantes ácidos, entre los que se encuentra el rojo congo. Algunos ejemplos se muestran en la siguiente tabla.

TABLA II
RESUMEN DE LAS CAPACIDADES DE BIOSORCIÓN DE COLORANTES ÁCIDOS
DE DISTINTOS TIPOS DE BIOSORBENTES

Biomasa	Colorante	q_m (mg/g)	Referencia
<i>Bacillus subtilis</i>	Azul Reactivo 4	36.28	Binupriya <i>et al.</i> , 2010
<i>EPS de Bacillus subtilis</i>	Azul Reactivo 4	42.96	Binupriya <i>et al.</i> , 2010
<i>Aspergillus niger</i>	Azul Ácido 29	13.82	Fu y Viraraghavan, 2002
<i>Aspergillus foetidus</i>	Negro 5	106	Patel y Suresh, 2008
<i>Trametes versicolor</i>	Rojo Congo	52.32	Binupriya <i>et al.</i> , 2008
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Rojo Gemación H-E7B	1007.8	Aksu <i>et al.</i> , 2005
<i>S.cerevisiae</i>	Azul de remazol	88.5	Aksu, 2003
<i>Candida sp.</i>	Azul de remazol	167	Aksu y Dönmez, 2003
<i>Chlorella vulgaris</i>	Amarillo remazol	71.9	Aksu y Tezer, 2005
<i>Chlorella vulgaris</i>	Rojo Remazol	196.1	

2.5 Uso de algas para la remoción de colorantes

La biosorción de contaminantes en algas ha sido atribuida principalmente a las propiedades de la pared celular, como también a la atracción electrostática y acomplejación (Atirocglu *et al.*, 2002).

La pared celular de las algas está formada naturalmente por diversos grupos químicos como hidroxilo, carboxilo, amino y fosfato los cuales pueden ser los responsables de la adsorción de contaminantes. Por otra parte, la mayoría de las células de las algas son a menudo cubiertas por capas mucilaginosas caracterizadas por una importante capacidad de adsorción debido a la presencia de alginato que constituye entre el 14-40% del peso seco de la biomasa (Lodeiro *et al.*, 2005).

La biomasa de diversas algas ha sido estudiada para la eliminación de varios colorantes. En la tabla III se resumen las capacidades de biosorción de colorantes de distintos tipos de biomasa de algas.

TABLA III
RESUMEN DE LAS CAPACIDADES DE BIOSORCIÓN DE COLORANTES
DE DISTINTOS TIPOS DE BIOMASAS DE ALGAS

Biomasa	Colorante	q_m (mg/g)	Referencia
<i>Chlorella vulgaris</i> .	Negro de Remazol B	556.0	Aksu y Tezer, 2005
<i>Chlorella vulgaris</i>	Rojo Remazol	196.1	Aksu y Tezer, 2005
<i>Caulerpa scalpelliformis</i>	Amarillo Básico	27.0	Aravindhana, <i>et al.</i> , 2007
<i>Posidonia oceánica</i>	Azul de Metileno	5.56	Ncibi <i>et al.</i> , 2007
<i>Gelidium</i>	Azul de Metileno	171.0	Vilar <i>et al.</i> , 2007
<i>Caulerpa racemosa</i> var. <i>cylindracea</i>	Azul de Metileno	5.23	Cengiz y Cavas, 2008
<i>Scenedesmus</i>	Azul Remazol Brillante R	68.0	Ergene <i>et al.</i> , 2009
<i>quadricauda</i>	Azul Reactivo 19	95.2	
<i>Chlorella vulgaris</i> .	Verde de Malaquita	18.7	Tsai y Chen, 2010
<i>Nostoc linckia</i>	Cristal violeta	159	Mona <i>et al.</i> , 2011

2.6 Características de *Chlorella* sp.

Las algas juegan un importante rol benéfico en la naturaleza, ya que representan la productividad primaria de materia orgánica en ambientes acuáticos debido a sus actividades fotosintéticas.

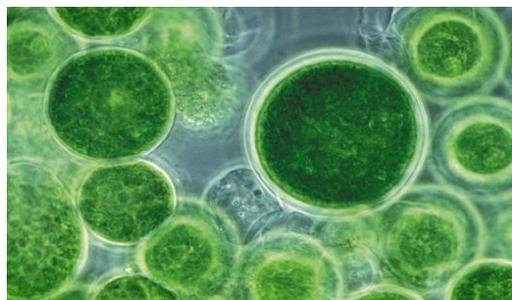
Una de las algas verdes, unicelulares, que crecen en agua dulce y que resultan más fáciles de cultivar es la *Chlorella* sp., (figura 2). Esta microalga presenta características como son: núcleo definido, pared celular, clorofila y otros pigmentos en cloroplastos como en las plantas superiores. La composición celular de las algas es tan completa, como se muestra en la tabla IV, que resulta rica en proteínas, hidratos de carbono, grasas vegetales, vitaminas y minerales, y algunos otros nutrientes que el organismo necesita, como el llamado factor de crecimiento de la *Chlorella* (C.G.F. por sus siglas en inglés).

El alga *Chlorella* bajo las condiciones adecuadas de la acción de la luz del sol, dióxido de carbono presente en el agua, nutrientes minerales y biológicos, se multiplica continuamente según un proceso de división celular en que cada célula se divide 1:4, hasta conducir a una proliferación multitudinaria. Con base en lo anterior, el alga *Chlorella* puede ser cultivada en grandes cantidades. Es importante mencionar que el tamaño medio de cada célula de *Chlorella* es de 2-8 μm , es decir, aproximadamente igual al tamaño de las células humanas.

TABLA IV

COMPOSICIÓN MEDIA DE LA *Chlorella* DESECADA

Proteínas.....	55-65%
Hidratos de carbono.....	10-20%
Lípidos.....	5-15%
Minerales: calcio, magnesio, hierro, zinc, fósforo, yodo, potasio	5-10%

Figura 2. Célula de *Chlorella* sp.**2.6.1 La pared celular**

La microalga *Chlorella* posee una compleja pared celular compuesta de microfibras embebidas en una matriz de polisacáridos (Mehta y Gaur, 2005; Blumreisinger *et al.*, 1983). Las microfibras tienen un diámetro de 30-50 nm y están entrecruzadas de manera irregular formando un enrejado sobre y dentro de la pared celular.

El análisis de la pared celular muestra una composición de aproximadamente 27% de proteínas, 2-9% de lípidos, 4-15% de celulosa, 4-15% de hemicelulosa, 3.3% de glucosamina y 2-5% de cenizas (Northcote y Goulding, 1958). Por otro lado, en algunas especies de *Chlorella* se ha detectado la presencia de pectina unida a los polisacáridos (Punnett y Derrenbacker, 1966; Yamada y Sakaguchi, 1982).

En la figura 3 se muestra la pared celular de *Chlorella* sp. La pared celular está formada por una pared primaria, la lámina media y pectina. La pared celular contiene varios grupos funcionales tales como: carboxilo, hidroxilo, amino, fosfato y sulfato los cuales pueden ser sitios de captura de contaminantes (Schiewer y Volesky, 2000; Han *et al.*, 2006; Hadjoudja *et al.*, 2010).

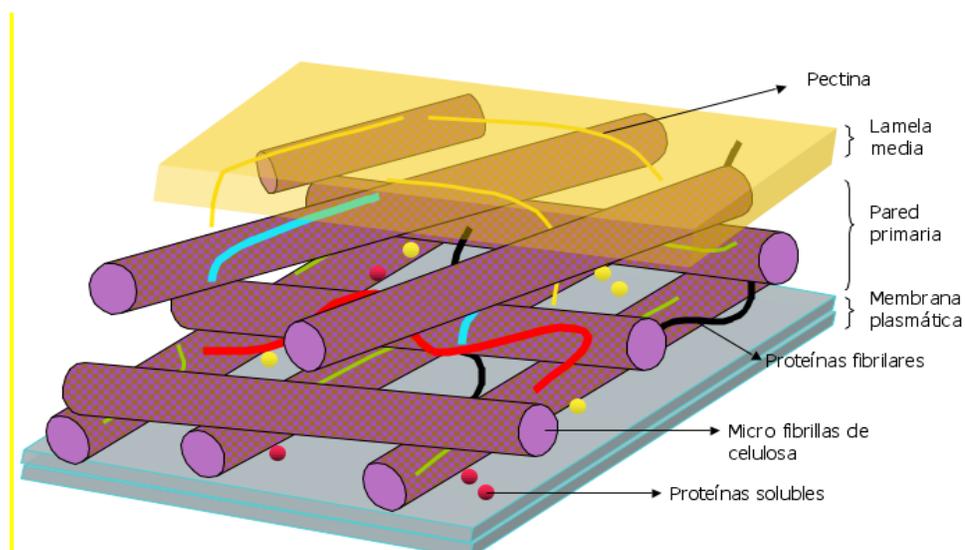


Figura 3. Estructura de la pared celular de *Chlorella* sp.

2.7 Factores que afectan la biosorción

La remoción de colorantes mediante la biosorción es afectada por diferentes factores, tales como: pH, temperatura, concentración de biomasa y el estado de la biomasa, entre otros. A continuación se describen algunos estudios reportados para la eliminación del rojo congo de medios acuosos en los cuales se han variado los factores antes citados, para encontrar las mejores condiciones de adsorción. Cripps y Bumpus (1990) estudiaron la biosorción del colorante ácido rojo congo con *Phanerochaete*

chryso sporium, removiendo el 90% de colorante en un tiempo de contacto de 2 días utilizando una concentración de 500 mg/L de colorante (Tatarko y Bumpus, 1998).

En un estudio realizado por Fu y Viraraghavan (2001) variaron los factores de pH y tiempo de contacto en la biosorción del colorante ácido rojo congo con *Aspergillus niger*. Se encontró que a pH 6 y un tiempo de contacto de 42 horas se obtenía una capacidad de remoción de 14.72 mg/g.

En el año 2002, Namasivayam y Kavitha utilizaron las cáscaras de coco para la biosorción del rojo congo. Se reportó que la cantidad de colorante adsorbido (mg/g) aumentó con el incremento de tiempo de contacto, concentración del colorante y la dosis de adsorbente. El tiempo de equilibrio se alcanzó después de 10 min. La capacidad de adsorción fue 6.72 mg/g.

Tor y Cengeloglu (2006) estudiaron la eliminación de rojo congo en solución acuosa por adsorción en barro rojo activado y determinaron un pH óptimo de 7. El tiempo de equilibrio de adsorción fue de 90 min. Se obtuvo un porcentaje de adsorción de 50 a 85% con una concentración de rojo congo de 10 a 90 mg/L.

Binupriya *et al.* (2008) estudiaron la biosorción del colorante rojo congo con *Trametes versicolor* y encontraron que a pH bajos (1, 2, 3 y 4) con un tiempo de contacto de 90 minutos, se obtuvo la mayor remoción del colorante en la solución, con una capacidad de adsorción de 51.8 mg/g de biomasa.

En el año 2009, Lian *et al.* evaluaron la adsorción de rojo congo a partir de soluciones acuosas mediante el adsorbente Ca-bentonita, variando temperatura, el tiempo de contacto y la concentración de colorante. En este estudio se determinó que el equilibrio de adsorción se alcanzó en 180 minutos a pH 5, temperatura entre 20 y 40

°C, lográndose remover el 90% del colorante. Además, se observó que el proceso de adsorción en Ca-bentonita pudo ser descrito utilizando el modelo de isoterma de Freundlich. Los estudios termodinámicos revelaron que la adsorción es un proceso exotérmico y espontáneo.

Chatterjee *et al.* (2009) removieron rojo congo utilizando quitosano. En este estudio se obtuvo un aumento de la biosorción al disminuir el pH de 12 a 3, alcanzando una capacidad de biosorción de 92.59 mg/g a pH 6, 30°C y 7 horas de tiempo de contacto. Además, mediante la adición de sales de sodio en la adsorción y variaciones de pH de 8 a 12 en la desorción se determinó que las fuerzas físicas y la interacción iónica son los responsables de la unión del rojo congo. Al estudiar el efecto de temperatura, demostraron que la biosorción es un proceso exotérmico y se favorece a temperaturas de 25 a 35°C. La dosis de biomasa utilizada fue de 2 g/L y el proceso se ajustó al modelo de Langmuir.

En el 2009, Mishra y colaboradores, determinaron el potencial de los residuos de la semilla de Mahua para remover rojo congo, a diferentes condiciones de temperatura, pH, dosis de biomasa y concentración de colorante. El adsorbente mostró una capacidad de adsorción de rojo congo de 75.01 mg/g a pH 2.0, 30°C y 6 g/L de biomasa.

Estudios realizados en el 2010 por Patil y Shrivastava sobre la remoción de rojo congo, mediante la biomasa de la planta *Alternanthera bettzichiana* mostraron una eficiencia máxima del adsorbente de 80.5% a pH 5, la cual decrece hasta 37.5% cuando el pH baja a 2.

Recientemente Yang *et al.* (2011) investigaron el desempeño de la biomasa de *Penicillium* YW 01 para remover rojo congo bajo diferentes condiciones de pH y

temperatura. Se reportó que la capacidad de adsorción se incrementó de 383.09 a 411.3 mg/g, al aumentar la temperatura de 30 a 40°C, respectivamente, y que el proceso se ajusta al modelo de Langmuir.

En la tabla V se muestran los resultados de algunos estudios de remoción de rojo congo utilizando diferentes tipos de biosorbentes y condiciones experimentales.

TABLA V
CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA ADSORCIÓN DE ROJO CONGO CON
DIFERENTES MATERIALES ADSORBENTES

Adsorbente	Condiciones experimentales	q_m (mg/g)	Referencia
<i>Aspergillus niger</i>	pH= 6 C_0 (mg/L)=50 t_{eq} = 42 h. 28 °C	8.19	Fu y Viraraghavan, 2002
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	pH= 2 C_0 (m/L)=500 t_{eq} = 2 días 25 °C	No se reporta	Tatarko y Bumpus, 1998
Biomasa muerta de <i>Trametes versicolor</i>	pH= 4 C_0 (mg/L)=50 t_{eq} = 65 min. 30 °C	51.81	Binupriya <i>et al.</i> , 2008
Ca- Bentonita	pH= 6.92 C_0 (mg/L)=200 t_{eq} = 180 min. 20 °C	107.41	Lian <i>et al.</i> , 2009
Barro rojo	pH= 7 C_0 (mg/L)=90 t_{eq} = 90 min. 20 °C	7.08	Tor y Cengeloglu, 2006
Carbón activado	pH= 7 C_0 (mg/L)=545 t_{eq} = 180 min. 30 °C	300	Purkait <i>et al.</i> , 2007
Esferas de hidrogel de quitosano	pH= 6 C_0 (mg/L)=600 t_{eq} = 48 h. 30 °C	96	Chatterjee <i>et al.</i> , 2007
<i>Penicillium</i> YW 01	pH= 3 C_0 (mg/L)=800 t_{eq} = 48 h. 40 °C	411.53	Yang <i>et al.</i> , 2011
Suelo	pH= 3 C_0 (mg/L)=400 t_{eq} = 48 h. 40 °C	12.9	Smaranda <i>et al.</i> , 2011

2.7.1 pH

El pH influye sobre los grupos funcionales de la pared que participan en la unión de los contaminantes con los grupos amino, además afecta la estructura química del colorante, facilitando o dificultando su remoción (Aksu y Tezer, 2005).

Polman y Breckenridge (1996) realizaron experimentos a pH 2 para la biosorción del colorante azul reactivo 19, usando biomasa de levadura *Saccharomyces cerevisiae*. Asimismo, Aksu y Dönmez (2003) reportaron que a pH 2 se favorece la biosorción del colorante azul de remazol utilizando *Saccharomyces cerevisiae* y *Saccharomyces pombe*. Posteriormente, en el 2005, Aksu, reportó altas capacidades de biosorción de los colorantes rojo gemación H-E7B (GR), azul turquesa gemasol G (GTB) y negro gemactivo HFGR (GB) todos evaluados a pH 2 utilizando biomasa de *Rhizopus arrhizus*. Farah *et al.* (2007) empleando biomasa de *Saccharomyces cerevisiae*, reportan que a un pH de 7 era posible llevar a cabo la biosorción de azul de astrazona. Por otro lado, Patel y Suresh (2008), trabajaron con biomasa de *Aspergillus foetidus* para remoción del colorante negro 5 con una alta eficiencia para un intervalo de pH de 2 a 3. En ese mismo año, Binupriya *et al.* estudiaron la biosorción del colorante rojo congo mediante pellets de micelio modificado y nativo de *Trametes versicolor* y determinaron un valor de pH de 4 como óptimo para la remoción.

En estudios realizados por Lian *et al.* (2009) sobre la adsorción del colorante rojo congo con Ca-bentonita en un rango de pH de 5 a 8 a temperatura ambiente, determinaron una remoción de más del 90% a pH 5.

En el 2006, Tor y Cengeloglu, estudiaron el efecto del pH en la adsorción del colorante rojo congo en lodo rojo activado encontrando que a 90 minutos y pH 7 se

alcanzó una remoción de cerca del 95% del colorante. En el 2001, Chou *et al.* estudiaron la remoción del colorante rojo congo con cáscara de arroz, obteniendo una capacidad de remoción de 171 mg/g.

Resultados reportados por Patil y Shrivastava (2010) mostraron eficiencias de remoción de rojo congo de hasta 80.5% a pH 5, utilizando la biomasa de la planta *Alternanthera bettzichiana* la cual decreció a 37.5% cuando el pH se disminuyó hasta 2. Por su parte, Mittal *et al.* (2009) reportaron que el pH de 7.5 resultó ser el óptimo para la adsorción de rojo congo utilizando residuos de soja. De lo anterior se concluye que valores de pH ácidos favorecen el proceso de biosorción de colorantes.

2.7.2 Temperatura

Otro factor que ha sido estudiado en el proceso de adsorción de colorantes es la temperatura. Enseguida se citan algunas investigaciones sobre el efecto de la temperatura.

Se ha reportado que a temperaturas más altas hay incremento en la biosorción, lo cual podría ser debido al incremento de la actividad en la superficie y al incremento de la energía cinética de las moléculas del colorante (Vijayaraghavan y Yun, 2007b). Sin embargo, algunos investigadores mencionan que a temperaturas superiores a 35°C se puede dañar la pared celular del microorganismo causando una disminución en su capacidad de adsorción (Mameri *et al.*, 1999; Suhasini *et al.*, 1999).

Daneshvar *et al.* (2007) reportaron que al incrementar la temperatura se elevó el porcentaje de remoción. Asimismo, Farah *et al.* (2007) reportaron que en estudios realizados con biomasa de levadura de *Saccharomyces cerevisiae* al incrementar la

temperatura en un rango de 20 a 50°C aumentó la capacidad de adsorción del colorante azul de astrazona. Además, Hamdaoui *et al.* (2008) llevaron a cabo el proceso de remoción del mismo colorante utilizando biomasa de *Platanus vulgaris* y reportaron que al trabajar con temperaturas de 35 y 45°C se obtuvieron capacidades de adsorción de 91 y 97 mg/g, respectivamente. Vimonses *et al.* (2009) removieron el colorante rojo congo variando la temperatura de 25 a 60°C y encontraron que la biosorción decrece ligeramente al incrementar la temperatura (Chatterjee *et al.*, 2007). Por otro lado, estudios con biomasa de *Saccharomyces cerevisiae* han sido realizados a temperaturas menores de 30°C. Aksu, y Dönmez en el 2003, llevaron a cabo la biosorción del colorante azul remazol a temperatura de 25°C con biomasa de levadura de *Saccharomyces cerevisiae* y *Saccharomyces pombe*. Asimismo Polman y Breckenridge (1996) evaluaron la biosorción del colorante azul reactivo 19 a 25°C utilizando biomasa de *Saccharomyces cerevisiae*.

Por lo mencionado anteriormente, el intervalo de temperatura varía con el tipo de adsorbente que se utilice y el colorante a remover.

2.7.3 Dosis de biomasa

La concentración de la biomasa es otro factor a considerar en la determinación de la eficiencia de la biosorción de colorantes. En el 2006, Aksu y Çagatay, así como también Vijayaraghavan *et al.* (2008) reportaron que al trabajar con dosis pequeñas de biomasa, disminuye la eficiencia de biosorción pero aumenta la capacidad de biosorción. Hamdaoui *et al.* (2008) evaluaron el efecto de diferentes dosis de biomasa (hojas secas de *Pinus halepensis*), desde 1.67 a 6.67 g/L, para la remoción de verde de

malaquita y reportaron que la cantidad de colorante adsorbida se incrementa utilizando la concentración más baja (1.66 g/L). En el 2008, el mismo grupo de investigación evaluó el efecto de la dosis de biomasa del árbol del plátano (*Platanus vulgaris*) (2.5, 3.5, 5.0, 7.5 y 10 g/L). La capacidad de adsorción del colorante verde de malaquita fue determinada (16.5 mg/g), a la dosis de 2.5 g/L, siendo este el valor más bajo del estudio desarrollado.

2.7.4 Tiempo de contacto

La cinética de biosorción es un proceso que depende del tiempo, en el cual se observa que la eficiencia en la remoción del contaminante aumenta al incrementar el tiempo de contacto hasta alcanzar el equilibrio.

En la biosorción de colorantes el tiempo de equilibrio es dependiente de diferentes factores: tipo y dosis de biomasa, de la naturaleza del colorante, el pH y la temperatura. En la tabla V se muestra el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción del colorante rojo congo utilizando diferentes materiales adsorbentes. Se observa que en los casos presentados varía desde 65 minutos y hasta 48 horas.

2.8 Equilibrio de biosorción

2.8.1 Cinética de biosorción.

El principal interés en la cinética de biosorción es determinar los parámetros del modelo cinético que represente mejor el proceso de biosorción estudiado, además

de establecer el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio, a partir de los datos experimentales. Existen modelos cinéticos para entender el comportamiento del adsorbente tales como pseudo primer orden y pseudo segundo orden. El diseño, estudio, análisis, operación y control cinético del proceso de biosorción es ampliamente utilizado para la determinación del modelo cinético a fin de explicar el mecanismo de eliminación de contaminantes en el medio ambiente (Azizian, 2004).

Los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden han sido aplicados para distintos sistemas de adsorción que utilizan distintos adsorbentes tales como la biomasa microbiana, residuos agrícolas, carbones activados, entre otros. El modelo propuesto por Lagergren (1898) se representa de acuerdo a las siguientes ecuaciones para un modelo de pseudo primer orden (Ho y McKay, 1999a; 2000).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

La ecuación 1 es integrada para los límites de 0 a t , obteniéndose la ecuación 2

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

Donde:

k_1 = Constante de velocidad de pseudo primer orden (1/min)

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

q_t = Capacidad de adsorción a cualquier tiempo (mg/g)

En la ecuación 3 se presenta el modelo cinético de pseudo segundo orden propuesto por Blanchard *et al.* (1984):

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Separando los diferenciales de la ecuación 3 se obtiene la ecuación 4:

$$\frac{dq}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (4)$$

Integrando la ecuación 4 para los límites de $q=0$, a $q=q_e$ y $t=0$ a $t=t$ se obtiene la ecuación 5:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

donde:

k_2 = Constante de velocidad de pseudo segundo orden (g/mg·min)

q_e = Cantidad de colorante adsorbida en el equilibrio (mg/g)

q_t = Cantidad de colorante adsorbida a cualquier tiempo (mg/g)

Isoterma de adsorción

La capacidad de la biomasa para remover sustancias tóxicas se evalúa a través de isothermas de adsorción. Los experimentos consisten en poner en contacto una masa conocida del material biosorbente con una serie de disoluciones a concentraciones crecientes del material tóxico y se establece un equilibrio entre la concentración de este material adsorbida a la biomasa y la concentración del mismo que permanece en solución. La capacidad de adsorción se evalúa con la siguiente fórmula:

$$q = V \left(\frac{C_0 - C_f}{m} \right) \quad (6)$$

Donde:

q = Cantidad de colorante adsorbida en el equilibrio (mg/g)

V = Volumen (L)

C_0 = Concentración inicial (mg/L)

C_f = Concentración final (mg/L)

m = masa (g)

La relación entre la cantidad de contaminante adsorbido y la concentración de la disolución en el equilibrio a una temperatura constante se denomina isoterma de adsorción.

Existen diferentes modelos matemáticos que han sido utilizados para representar el proceso de biosorción, mediante la elaboración de una isoterma, los dos modelos más utilizados son Langmuir y Freundlich. Estos modelos utilizan parámetros que evalúan la naturaleza del biosorbente y sirven para poder comparar el rendimiento del proceso de biosorción (Aksu, 2005).

2.8.2 Modelo de Langmuir

Modelo de Langmuir: El modelo de Langmuir propone que el proceso de adsorción se lleva a cabo en una monocapa y que la superficie del adsorbente tiene un número finito de sitios de captura del adsorbato. Este modelo es aplicado para explicar la adsorción en superficies homogéneas. La ecuación del modelo de Langmuir se encuentra representada en la ecuación 7.

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (7)$$

Donde:

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

q_m = Capacidad máxima de adsorción (mg/g)

b = Afinidad que presenta la biomasa por el contaminante o fuerza de unión biomasa – contaminante (L/mg)

C_e = Concentración en el equilibrio (mg/L)

Este modelo matemático se utiliza en su forma lineal (ecuación 8) para obtener los parámetros de la isoterma usando los datos experimentales como se muestra abajo:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (8)$$

2.8.3 Modelo de Freundlich

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

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

Donde:

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

C_e = Concentración en el equilibrio (mg/L)

K_F = Constante de proporcionalidad (L/mg)

n = Afinidad que representa la biomasa por el contaminante

La ecuación de Freundlich linealizada (ecuación 10) se utiliza para obtener los parámetros de las isothermas en su forma lineal para el análisis de los datos experimentales.

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_F \quad (10)$$

2.9 Elución del colorante

Una de las preguntas más comunes sobre la biosorción está relacionada con la disposición de la biomasa una vez que se realizó la biosorción. Por lo tanto, se buscan opciones para regenerar el material saturado para re-utilizarlo en varios ciclos de adsorción-desorción así como también utilizar el adsorbido recuperado. Por ejemplo, Binupriya *et al.* (2007) sugieren el proceso de recuperación de los colorantes para su reutilización y posterior uso en la industria del vidrio, cerámica o de plásticos. Además la biomasa puede ser también reutilizada en varios ciclos de remoción, lo que impacta positivamente en el costo del proceso. Para lograr el reuso del adsorbente, la selección de un eluente apropiado es muy importante, esto depende fuertemente del tipo de biosorbente y el mecanismo de biosorción. Se han reportado diferentes agentes químicos para la elución de los colorantes adsorbidos, entre los que se encuentran disoluciones ácida, alcalinas y algunos solventes orgánicos como etanol (Vijayaraghavan *et al.*, 2008).

Dado que se han realizado diversos estudios para la eliminación de colorantes de medios acuosos utilizando diferentes adsorbentes (Fu y Viraraghavan, 2002; Tor y

Cengeloglu, 2006; Binupriya et al., 2007; Purkait et al., 2007; Chatterjee et al., 2007; Lian et al., 2009) la eliminación del rojo congo de soluciones acuosas no ha sido estudiada cuando se utiliza biomasa del alga *Chlorella* sp. como biosorbente. Por lo tanto, en este trabajo se propuso utilizar la biomasa de *Chlorella* sp. como biosorbente del colorante rojo congo y valorar la reutilización de la biomasa, a fin de evaluar su potencial uso como biosorbente ecológico. Los datos obtenidos son de utilidad para entender mejor el proceso de biosorción y planterar la posibilidad de utilizarlo en la remoción de colorantes orgánicos de medios acuosos.

Capítulo 3

3.1 Hipótesis

La biomasa de *Chlorella* sp. remueve el colorante rojo congo de disoluciones acuosas sintéticas y puede ser reutilizada en varios ciclos de biosorción-desorción.

3.2 Objetivo general

Evaluar la capacidad de la biomasa de *Chlorella* sp. para la biosorción de rojo congo a partir de una disolución sintética y determinar la eficiencia en el proceso de desorción a fin de reutilizarlo.

3.3 Objetivos particulares

- Caracterizar la biomasa del alga *Chlorella* sp.
- Estudiar el efecto de diferentes condiciones de operación (pH, dosis y tiempo de contacto) sobre la cinética de remoción del rojo congo.
- Realizar las isotermas de adsorción y determinar los parámetros del modelo que represente el proceso de biosorción.
- Evaluar la reutilización de la biomasa en diferentes ciclos de adsorción-desorción.

Capítulo 4

MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Material, equipo y ubicación

- Espectrofotómetro UV-Vis GBC Cintra 6, Laboratorio de Instrumentación Analítica.
- Espectrómetro FTIR Spectrum One de Perkin Elmer con dispositivo ATR Laboratorio de Instrumentación Analítica.
- Balanza Analítica AND Modelo HR-120 No.4, Laboratorio de Casa Rocas.
- Medidores de pH Beckman ϕ 50, Laboratorio de Instrumentación Analítica
- Tamices
- Baño de temperatura controlada con agitación orbital PolyScience Laboratorio de Instrumentación Analítica.

TABLA VI
LISTA DE REACTIVOS

Rojo Congo (Merck)
Acido Clorhídrico concentrado (DEQ)
Acido Clorhídrico 0.1 N (DEQ)
Hidróxido de Sodio 0.1 N (DEQ)
Cloruro de sodio 0.1 N (Facultad de Ciencias Químicas)
Agua destilada (Facultad de Ciencias Químicas)

4.2 Preparación de soluciones

Las soluciones de rojo congo para las curvas de calibración fueron preparadas partiendo de un stock de 1000 mg/L del que se hicieron diluciones y se ajustó el pH a 2 y 4, con HCl y/o NaOH 0.1N. Las condiciones utilizadas para realizar las curvas de calibración se muestran en la tabla VIII.

TABLA VII
PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL ROJO CONGO

Anchura (Å)	26.2
Espesor	4.3
Profundidad (Å)	7.4
Peso Molecular (g/mol)	650.73 (no incluye el sodio)
Volumen molar (cm ³ /mol)	422.9
pKa	5.5

Fuente: Pelekani y Snoeyink, 2001

TABLA VIII
CONDICIONES UTILIZADAS PARA REALIZAR LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN

pH	Longitud de onda (nm)	Concentraciones de colorante (mg/L)
2	570	5-50
4	562	5-50

4.3 Preparación del biosorbente

4.3.1 Obtención de la biomasa de *Chlorella sp.*

Se preparó 1 L de cultivo BG-11 (tabla IX) y se añadió 1 mL de la mezcla de trazas metálicas al medio, de acuerdo a lo mostrado en la tabla IX. Posteriormente, la

mezcla se esterilizó en una autoclave durante 15 minutos a 15 lb/in² y 12°C. Enseguida se inoculó la mezcla con 5 mL de una suspensión de un cultivo puro de la cepa del alga *Chlorella* sp. Después se incubó en presencia de luz a temperatura ambiente durante 20 días para favorecer el crecimiento del microorganismo. Transcurrido este periodo, la biomasa se separó del medio de cultivo por filtración, se lavó con una solución de NaCl al 0.85% y se secó mediante la exposición a la luz solar. La biomasa obtenida se guardó en recipientes cerrados para su uso posterior.

TABLA IX
MEDIO DE CULTIVO BG-11 (1 L H₂O)

COMPOSICIÓN		MEZCLA DE TRAZAS METÁLICAS	
Nitrato de sodio	1.500 g	Nitrato de cobalto (II) hexahidratado	49.40 mg
Fosfato ácido de potasio	0.040 g		
Sulfato de magnesio heptahidratado	0.075 g	Sulfato de zinc	0.222 g
Cloruro de calcio dihidratado	0.036 g	Cloruro de manganeso tetrahidratado	1.810 g
Ácido cítrico	0.006 g	ácido bórico	2.860 g
Citrato férrico de amonio	0.006 g	Molibdato de sodio dihidratado	0.390 g
EDTA (sal disódica)	0.001 g	Sulfato de cobre (I) pentahidratado	0.079 g
Carbonato de sodio	0.020 g		
Mezcla de trazas metálicas	1.000 mL		
Agua destilada	Completar a 1 L	1000 mL	

4.3.2 Caracterización de la biomasa de *Chlorella* sp.

4.3.2.1 Espectro de infrarrojo de *Chlorella* sp.

La biomasa de *Chlorella* sp., se molió en un mortero de porcelana, se tamizó para homogenizar el tamaño de partícula, utilizando un tamiz malla 150 μm y posteriormente se realizó un análisis por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier mediante un dispositivo de reflexión total atenuada (ATR-FTIR).

4.3.2.2 Determinación del punto de carga cero

En un frasco de 100 mL se colocaron 0.1 g de biomasa de *Chlorella* sp. y se agregó un volumen determinado de ácido HCl 0.1 N hasta completar 25 mL con una solución de 0.1 de NaCl. Enseguida, las soluciones se burbujearon con N_2 durante 2 minutos y se colocaron en un agitador orbital a 150 rpm por un tiempo de 48 horas; al completar el tiempo se burbujeoó con N_2 y se midió el pH. Se hizo el mismo procedimiento con los 11 frascos restantes. Se realizó el mismo procedimiento a 12 frascos pero se utilizó una solución de NaOH 0.01 N en lugar de HCl.

Los resultados de la titulación se introdujeron al software Statistica para determinar la densidad de grupos funcionales y sus constantes de equilibrio. (Yun *et al.*, 2001 y García-Reyes *et al.*, 2009).

4.3.2.3 Determinación de los sitios ácidos y básicos

Se colocó 1 g de biomasa de *Chlorella* sp. en dos matraces, uno de los cuales se aforó a 50 mL con HCl 0.1 N y el otro con NaOH 0.1 N. Posteriormente se colocaron los matraces en la estufa a 25°C durante cinco días, en los cuales se agitaron los matraces dos veces al día, transcurrido este tiempo se realizó la titulación; al matraz que contenía NaOH se neutralizó con HCl y al que contenía HCl se neutralizó con NaOH, los

experimentos se realizaron por triplicado. Posteriormente se calculó la densidad de los sitios activos mediante las siguientes ecuaciones:

$$C_{sa} = V_{on} \frac{(C_{ot} - C_{ft})}{m} \quad (11)$$

Donde:

C_{sa} = Concentración de sitios activos (eq/g)

V_{on} = Volumen inicial solución neutralizante (L)

C_{ot} = Concentración inicial de la solución titulante (eq/L)

C_{ft} = Concentración final de la solución titulante (eq/L)

m = masa (g)

$$C_{fn} = \frac{V_T C_T}{V_m} \quad (12)$$

Donde

C_{fn} = Concentración final de la solución neutralizante (eq/L)

V_m = Volumen de la muestra de la solución neutralizante (eq/L)

V_T = Volumen gastado de la solución titulante (L)

C_T = Concentración de la solución titulante (eq/L)

4.4 Experimentos de biosorción por lotes

4.4.1 Cinética de biosorción

Para la evaluación de la velocidad de biosorción se realizaron diferentes pruebas experimentales modificando los valores de los factores a estudiar (tabla X).

TABLA X
CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA EL ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE BIOSORCIÓN DE ROJO CONGO UTILIZANDO BIOMASA DE *Chlorella* sp.

Factores	Niveles
pH	2 y 4
Biomasa (g)	0.010, 0.015, 0.020, 0.025
Concentración de colorante (mg/L)	50
Tiempo de contacto (min)	1 - 300
Temperatura (°C)	25

A 10 mL de disolución del colorante rojo congo (RC) de concentración inicial de 50 mg/L (previamente ajustada a cada pH de trabajo) se añadieron distintas cantidades de biomasa (tabla X) en tubos de ensayo de 18 X 150 mm. Posteriormente, los tubos se colocaron en agitación a 120 rpm y se tomaron muestras de 5 mL a distintos intervalos de tiempo (tabla X). Enseguida se centrifugó a 3000 rpm por 5 min, se separó el sobrenadante de la biomasa y se procedió a medir el porcentaje de absorbancia o transmitancia, para determinar la concentración de rojo congo residual

mediante un espectrofotómetro UV-Vis GBC. Se realizaron tres réplicas de cada experimento para cada una de las condiciones preestablecidas.

Se evaluó la eficiencia de remoción mediante el cálculo del porcentaje de remoción (%) del colorante de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\% \text{Remoción} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \times 100 \quad (13)$$

Donde:

C_0 = Concentración inicial (mg/L)

C_{eq} = Concentración en el equilibrio (mg/L)

Un parámetro importante en el análisis de cualquier sistema de biosorción, es la capacidad de adsorción, la cual es definida como la masa de adsorbato por gramo de adsorbente. Se calcula mediante la ecuación 14:

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{m} \quad (14)$$

Donde:

V = Volumen de la disolución del adsorbato (L)

C_i = Concentración inicial de la disolución del adsorbato (mg/L)

C_f = Concentración final de la disolución del adsorbato (mg/L)

m = Cantidad de adsorbente (g)

q = Capacidad de adsorción (mg de adsorbato/g de adsorbente)

Los datos obtenidos de los experimentos de biosorción fueron tabulados y se estimaron los parámetros de los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden (ecuaciones 2 y 4).

4.4.2 Elaboración de las isothermas de adsorción

Se prepararon soluciones de diferentes concentraciones del colorante rojo congo ajustadas a pH inicial 2 y 4. Se agregaron 0.01 g de biomasa a muestras de 10 mL tomados de cada una de las soluciones y se mantuvieron en agitación constante a 120 rpm por el tiempo necesario hasta alcanzar el equilibrio.

Posteriormente, se centrifugaron los tubos a 3000 rpm por 5 min, se separaron las fases y se midió la concentración residual de colorante en el sobrenadante. Los experimentos se realizaron a temperatura de 25°C por triplicado. Una vez llevado a cabo los experimentos, los datos experimentales se utilizaron para estimar los parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich.

4.4.3 Elución del colorante

Las pruebas de desorción se realizaron con la biomasa de *Chlorella* sp. resultante de los experimentos de biosorción. En la tabla XI se muestran los diferentes eluentes utilizados en los experimentos de desorción.

TABLA XI
ELUENTES UTILIZADOS EN EXPERIMENTOS DE DESORCIÓN DEL COLORANTE ROJO CONGO
DE LA BIOMASA DE *Chlorella* sp.

ELUENTES
Agua destilada
Etanol 10%
NaOH : 0.01 N, 0.05 N, 0.1 N
HCl 0.1 N

A cada muestra de biomasa con colorante previamente adsorbido se agregaron 10 mL de cada solución de eluente (tabla XI). Posteriormente, los tubos se colocaron en agitación a 120 rpm a temperatura ambiente por un tiempo de dos horas, después se separó la biomasa por centrifugación y se determinó la concentración de colorante en el sobrenadante.

Con las lecturas de concentración obtenidas se calculó el porcentaje de desorción del colorante (ecuación 15) y con esta información se seleccionó el desorbente que proporcionó la mayor elución del colorante.

$$\% \text{desorción} = \frac{C_i}{C_f} \times 100 \quad (15)$$

C_f = Concentración del colorante en la fase en el equilibrio de desorción (mg/L)

C_i = Concentración del colorante adsorbida en la biomasa (mg/L)

4.4.4 Ciclos de adsorción-desorción

Se tomaron 10 mL de una solución de concentración inicial de 50 mg/L de colorante (previamente ajustada a pH 2) y se colocó en un tubo de ensayo con 0.1 g de biomasa. Posteriormente, se realizó el proceso de biosorción. Se separó la biomasa por

centrifugación y se determinó la concentración de colorante residual en el sobrenadante. Enseguida se realizó el proceso de desorción del colorante como se especificó en la sección 4.4.3, utilizando el eluyente seleccionado. Nuevamente se separó y acidificó la biomasa y se repitió el proceso en un nuevo ciclo de adsorción-desorción. El proceso se repitió hasta completar cinco ciclos. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

4.5 Disposición de los residuos generados

Los residuos generados en el presente trabajo se dispusieron de acuerdo a lo especificado en el reglamento de los laboratorios y de seguridad e higiene de la Facultad de Ciencias Químicas, en contenedores correspondientes (colorantes y basura industrial).

Capítulo 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización del biosorbente

La caracterización del material es un paso muy importante en la evaluación de un biosorbente. Entre las principales herramientas para la caracterización de biosorbente se encuentran: el análisis por FTIR para identificar grupos funcionales y las titulaciones potenciométricas para determinar las propiedades ácido-base de la superficie de la biomasa (Ahmady-Asbchin *et al.*, 2008).

5.1.1 Análisis por ATR-FTIR de la biomasa de *Chlorella sp.*

En la Figura 4 se muestra el espectro de infrarrojo obtenido de la biomasa de *Chlorella sp.* Las bandas más sobresalientes corresponden a grupos funcionales amino, tioéter, carboxilo y fosfato. A los 3277 cm^{-1} se presenta la banda de alargamiento de las aminas, y tensión de amidas primarias y secundarias. En el número de onda de 2918 cm^{-1} se observa la banda de vibración que presentan los alcanos, mientras que a 1628 cm^{-1} se puede observar grupos carboxilos libres y unidos a las bandas de flexión de aminas de los péptidos que envuelven a las proteínas y amidas primarias y secundarias a 1532 cm^{-1} . En el número de onda 1375 cm^{-1} se identificó el fosfodiéster. Por último, a 1060 cm^{-1} se observa la banda del fosfato. Estos resultados coinciden con los reportados por Singhal *et al.* (2003). De estos grupos funcionales

identificados, se cree que los grupos carboxílico, amino y fosfato pueden ser los responsables del proceso de adsorción.

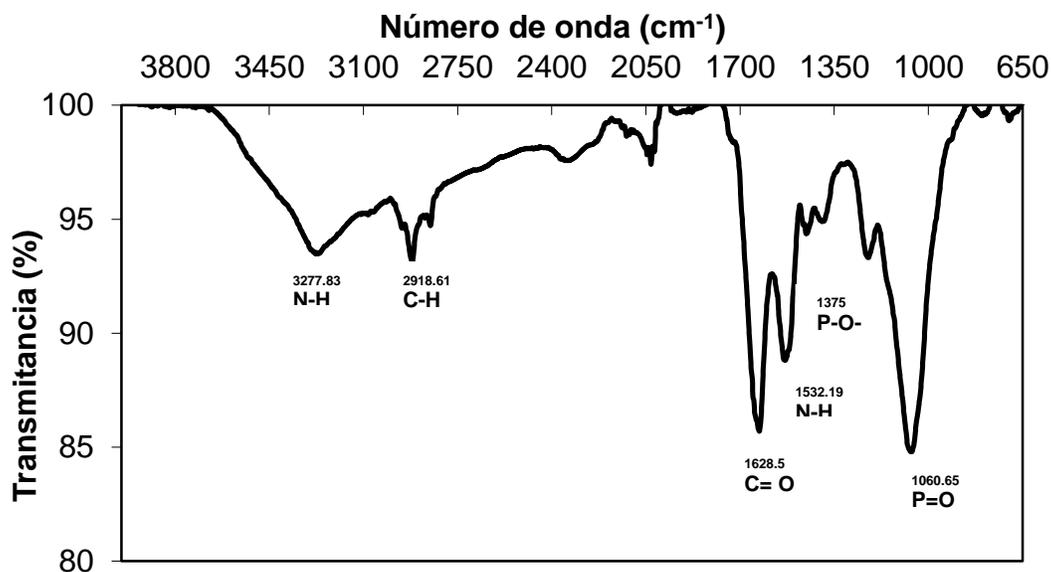


Figura 4. Espectro de ATR-FTIR del alga *Chlorella* sp.

5.1.2 Determinación del pH de punto de carga cero (pH_{pcc})

El punto de carga cero corresponde a un valor de pH en el cual la carga neta superficial de un material es cero. Este valor está relacionado con las propiedades ácido-base de la superficie del biosorbente. Las titulaciones potenciométricas son una herramienta para determinar el punto de carga cero de un material y ha sido aplicada para diferentes tipos de biomasa (Pagnanelli *et al.*, 2004; Vilar *et al.*, 2007 Parvathi y Nagendran, 2008). Las titulaciones potenciométricas también pueden ser utilizadas para la determinación de las constantes de disociación (K_a) y la densidad de grupos funcionales ácidos de la biomasa (Pagnanelli *et al.*, 2000; Deng y Ting, 2005).

En la figura 5 se presenta la gráfica de la titulación potenciométrica de la biomasa de *Chlorella* sp. en la cual se observa que en el punto donde cruza el eje de las ordenadas corresponde al valor del pH que corresponde con el punto de carga cero.

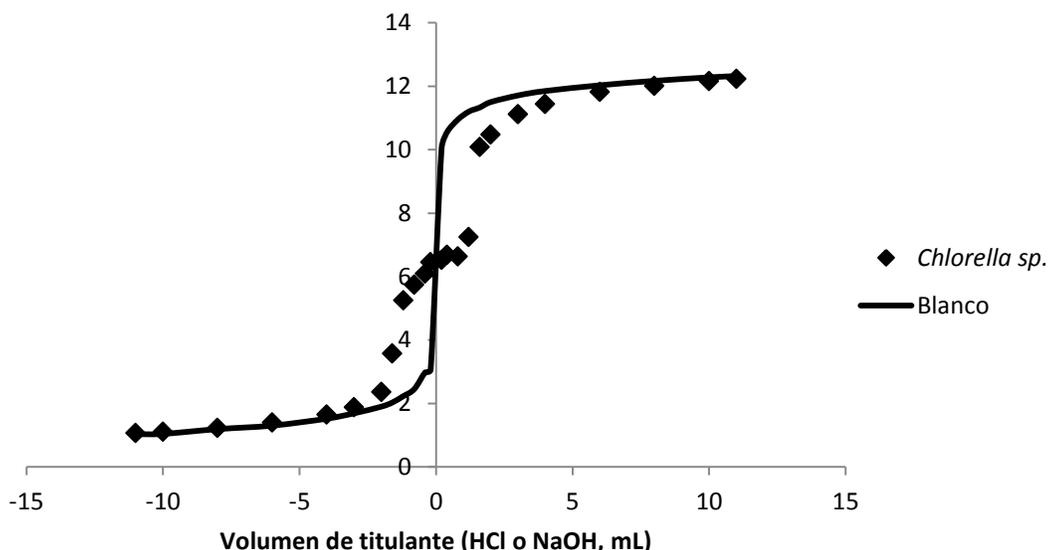


Figura 5. Titulación potenciométrica de *Chlorella* sp. contra el blanco.

La biomasa de *Chlorella* sp. presentó un valor de pH correspondiente con la carga superficial de cero de 6.4 (figura 5 y 6), lo cual indica que a valores de pH por debajo del punto de carga cero, la carga superficial neta del adsorbente (biomasa) es positiva lo cual pudiera atribuirse a los grupos amino protonados que pueden atraer al colorante ácido rojo congo cargado negativamente debido al grupo sulfonato ($-\text{SO}_3^-$). Por otro lado, es posible que a valores de pH mayores que 6 haya una disminución en la capacidad de adsorción causado por las fuerzas de repulsión electrostática entre moléculas del colorante aniónico y la superficie del adsorbente cargada negativamente.

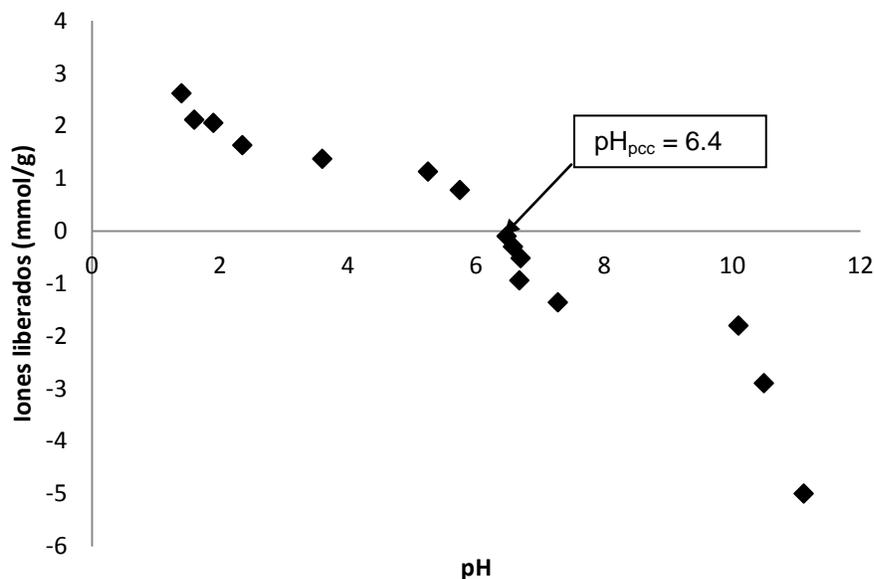


Figura 6. Distribución de la carga superficial de biomasa de *Chlorella* sp.

5.1.3 Determinación de los sitios activos

En la tabla XII se muestra la densidad de grupos funcionales y sus constantes de disociación que fueron determinadas por titulaciones potenciométricas en la biomasa de *Chlorella* sp. En esta tabla se observa un grupo funcional, para un modelo de un parámetro, con una densidad de 1.0726 mmoles/g y un pK_a de 7.233. Han *et al.* (2006) reportaron tres grupos funcionales en biomasa de *Chlorella miniata*. Los grupos funcionales propuestos fueron carboxilato, fosfato y amino asociados a valores de pK_a de 4.10, 6.36 y 8.47, respectivamente.

En este trabajo, el valor de pK_a de 7.233 podría ser atribuido a los grupos fosfato y/o carboxílico como se muestra en la tabla XII y la figura 4 (Calero *et al.*, 2009; Daughney *et al.*, 1998). Estos resultados concuerdan en parte con los reportados por

Han *et al.* (2006) en cuanto a la asignación que se hizo para los grupos funcionales; sin embargo, se obtuvieron valores diferentes de pK_a probablemente debido a la variación en la composición de la pared celular de una especie y otra.

TABLA XII
CANTIDAD DE GRUPOS FUNCIONALES ÁCIDOS TOTALES PARA LA *Chlorella* sp.

Densidad de grupos funcionales totales (mmoles/g)	pK_a determinado	pK_a reportado en literatura	Grupo funcional probable	Referencia
1.0726	7.230	7.5	Fosfato-Carboxílico	Calero <i>et al.</i> , 2009 Daughney <i>et al.</i> , 1998

En la figura 7 se presenta la densidad de grupos ácidos y básicos totales. En la biomasa de *Chlorella* sp. se obtuvieron 0.65 meq/g de sitios ácidos y 0.60 meq/g de sitios básicos. Los sitios ácidos de la *Chlorella* sp. son principalmente atribuidos a grupos carboxílicos y/o fosfatos identificados mediante ATR-FTIR (Figura 4), cuya finalidad precisamente es determinar dichos grupos funcionales, los cuales son probables sitios de unión del colorante con el alga. Así mismo debido a que la densidad de grupos ácidos totales es un poco mayor que la densidad de grupos básicos totales, el pH del punto de carga cero fue ligeramente ácido (ver figura 6) (Ramos-Leyva *et al.*, 2005).

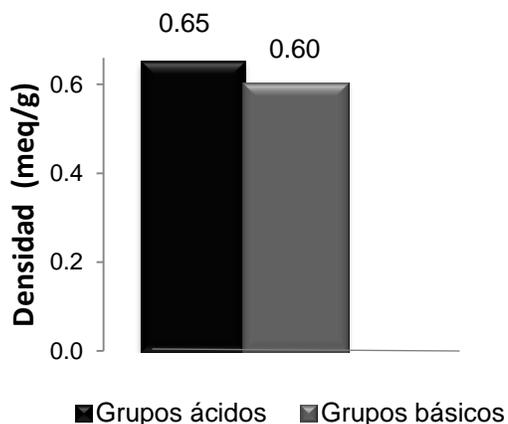


Figura 7. Densidad de grupos ácidos y básicos totales biomasa de *Chlorella* sp.

5.2 Evaluación del proceso de biosorción por lotes

5.2.1 Evaluación del efecto de las variables del proceso

La tabla XIII muestra los resultados de los experimentos de biosorción de rojo congo en biomasa de *Chlorella* sp. a diferentes condiciones.

TABLA XIII

EFICIENCIA DE REMOCIÓN (%) DE ROJO CONGO EN BIOMASA DE *Chlorella* sp. a 25°C

Tiempo (min)	Dosis biomasa (g)							
	0.010		0.015		0.020		0.025	
	pH inicial							
	2	4	2	4	2	4	2	4
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	90.58	41.55	86.28	50.54	96.85	40.65	95.97	48.03
5	91.02	49.16	93.46	52.74	97.61	56.25	97.56	52.97
10	90.39	52.19	95.84	57.59	97.64	55.35	96.16	58.17
20	89.24	62.39	96.15	77.60	97.61	57.73	97.19	66.13
40	85.59	67.62	96.53	79.29	97.34	57.77	87.27	71.12
80	89.39	73.15	94.93	86.35	95.19	60.40	99.30	74.66
120	90.86	75.86	96.31	83.20	97.28	51.29	95.43	78.10
180	88.48	53.31	92.45	81.36	95.60	68.63	95.92	75.50
240	92.60	75.88	90.88	86.76	94.16	70.35	93.76	80.31
300	92.14	81.41	93.83	84.53	92.55	76.23	94.03	78.73

En general, a pH inicial de 2 se obtuvo el mayor porcentaje de remoción de rojo congo con biomasa de *Chlorella* sp. (99.30%) y se presentó a los 80 minutos con una dosis de biomasa de 0.025 g. Al incrementar el pH inicial a 4, la eficiencia de la remoción de rojo congo disminuye debido a que hay una menor cantidad de sitios activos que se encuentran protonados. El mayor porcentaje de remoción de rojo congo en biomasa del alga *Chlorella* sp. (86.76%), a pH inicial de 4 y a una dosis de 0.015 gramos, se obtuvo a los 240 minutos de contacto de la biomasa con el colorante.

En la figura 8 y 9 se observa el efecto de la dosis de la biomasa sobre la eficiencia de remoción y la capacidad de adsorción de rojo congo a pH inicial 2 y 4, respectivamente.

Al incrementar la dosis de biomasa, se observó un incremento mínimo en la eficiencia de remoción de rojo congo en *Chlorella* sp. Estos resultados son similares a lo reportado por otros investigadores (Tor y Cengeloglu, 2006; Namasivayam y Kavitha, 2002). Este efecto puede ser explicado en función de la cantidad de sitios activos del biosorbente; al incrementarse la dosis de biomasa, aumenta el número de sitios de adsorción y por lo tanto, se incrementa la eficiencia de remoción del colorante (Vimonses *et al.*, 2009). Sin embargo, el incremento de la dosis de biomasa ocasiona una disminución de la cantidad de rojo congo adsorbido por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio (Smaranda *et al.*, 2011) (figura 8 y 9). Esto es debido a que al haber una mayor disponibilidad de sitios activos en la biomasa, quedan muchos sitios libres y ésta no se llega a saturar.

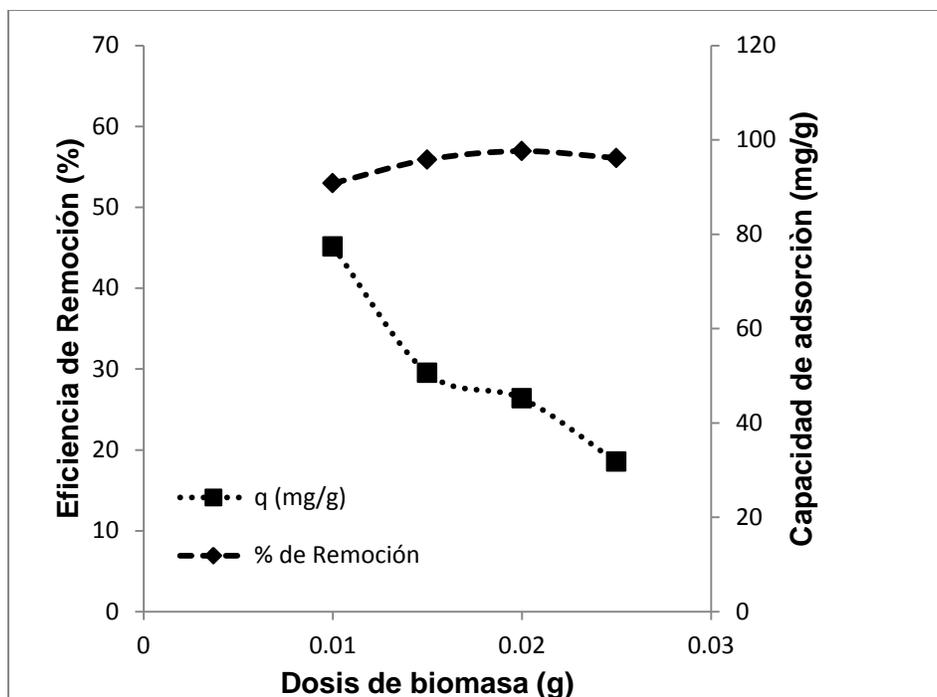


Figura 8. Efecto de la dosis de biomasa sobre la eficiencia de remoción y la capacidad de adsorción (q) de rojo congo en *Chlorella* sp. (pH inicial 2, 25°C, $C_0=50$ mg/L y tiempo de contacto de 10 min.).

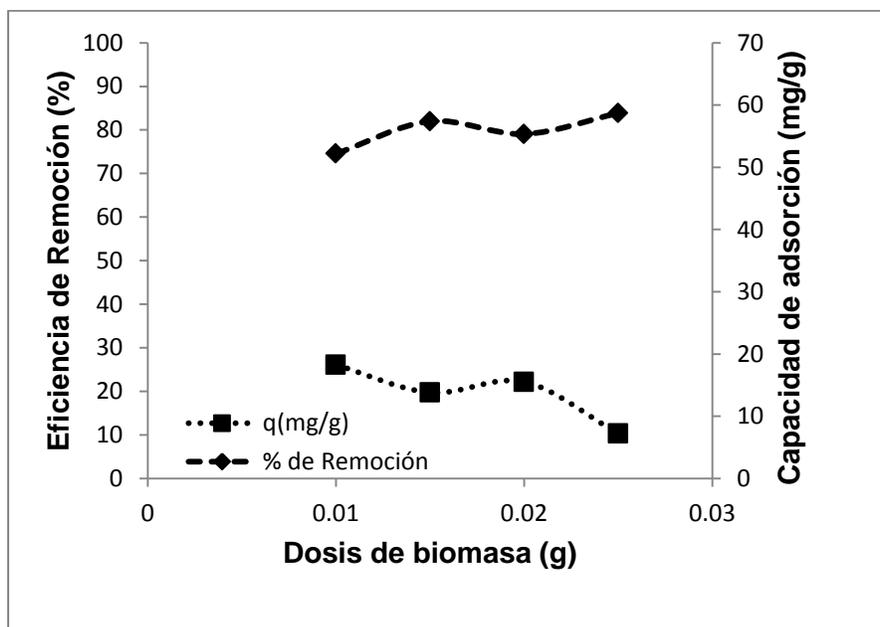


Figura 9. Efecto de la dosis de biomasa sobre la eficiencia de remoción y la capacidad de adsorción (q) de rojo congo en *Chlorella* sp. (pH inicial 4, 25°C, $C_0=50$ mg/L y tiempo de contacto de 10 min.).

El efecto de tiempo de contacto sobre la concentración residual de rojo congo a una concentración inicial de aproximadamente 50 mg/L a pH inicial 2 y 4 se presentan en las figuras 10 y 11.

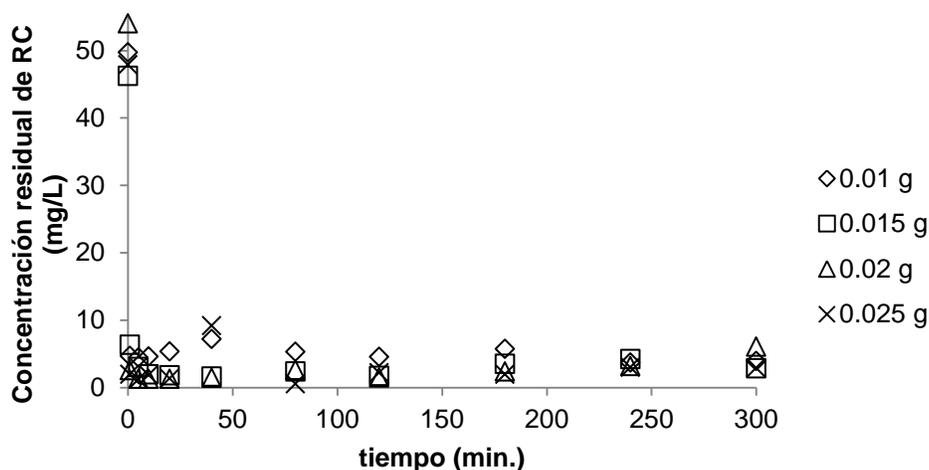


Figura 10. Efecto del tiempo de contacto en la biosorción del rojo congo en disoluciones sintéticas de 50 mg/L, pH inicial 2, 25°C y utilizando diferentes dosis de biomasa de *Chlorella* sp.

En la figura 10 se muestra que la concentración residual de rojo congo disminuye rápidamente en los primeros minutos y conforme pasa el tiempo no hay cambios considerables en la misma, la cual es cercana a 5 mg/L. La misma tendencia se observa a las diferentes dosis de biomasa, cambiando ligeramente la caída de concentración y, por lo tanto, el tiempo para alcanzar el equilibrio de adsorción. Por ejemplo, para una dosis de biomasa de 0.02 g el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio fue de 5 minutos, mientras que para la dosis de biomasa de 0.025 g se requirieron 20 minutos.

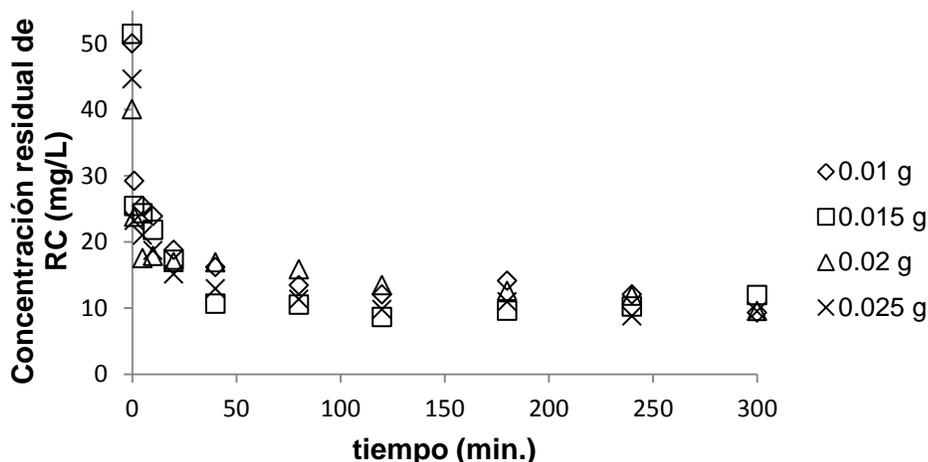


Figura 11. Efecto del tiempo de contacto en la biosorción del rojo congo en disoluciones sintéticas de 50 mg/L a pH inicial 4, 25°C y utilizando diferentes dosis de biomasa de *Chlorella* sp.

El comportamiento anterior se debe a que al inicio del proceso hay una cantidad mayor de sitios activos libres en la biomasa. Conforme pasa el tiempo los sitios llegan a ocuparse por las moléculas del colorante hasta alcanzar el equilibrio. Resultados similares han sido reportados por otros investigadores (Fu y Viraraghavan, 2002; Binupriya *et al.* 2008) pero usando biomasa de hongos que requiere tiempos superiores a 120 min para alcanzar el equilibrio aunque el tiempo requerido se reduce para dosis de biomasa más baja.

Cuando el pH inicial se incrementó a 4, la disminución de concentración residual del rojo congo fue menos pronunciada que a pH inicial 2, es decir, el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio se incrementó más del doble en comparación con el tiempo necesario para el equilibrio a pH 2. Lo anterior es debido a que los sitios protonados decrecen al incrementarse el pH y, por lo tanto, la adsorción del colorante en estos sitios disminuye y el proceso de biosorción es más lento (Chatterjee *et al.*, 2010).

5.3 Cinética de biosorción

5.3.1 Cinética de biosorción a diferentes condiciones

La biosorción de contaminantes es un proceso dependiente del tiempo (Ho y McKay, 1999; Wang y Li, 2007). El tiempo requerido para alcanzar el equilibrio se puede determinar mediante experimentos de cinética de biosorción. En las figuras 12 y 13 se muestra la variación de la capacidad de adsorción de rojo congo en biomasa de *Chlorella* sp. como una función del tiempo.

En la figura 12 se observa que el proceso de adsorción en los primeros minutos de contacto, fue muy rápido. Posteriormente, la capacidad de adsorción permanece casi constante. En los primeros 10 minutos, la capacidad de adsorción promedio para 0.01 g de biomasa fue de 44.97 mg/g. Al incrementar la dosis de biomasa de 0.015 g a 0.025 g la capacidad de adsorción disminuyó hasta un 33% o un 60% con respecto a la capacidad obtenida con una dosis de 0.01 g.

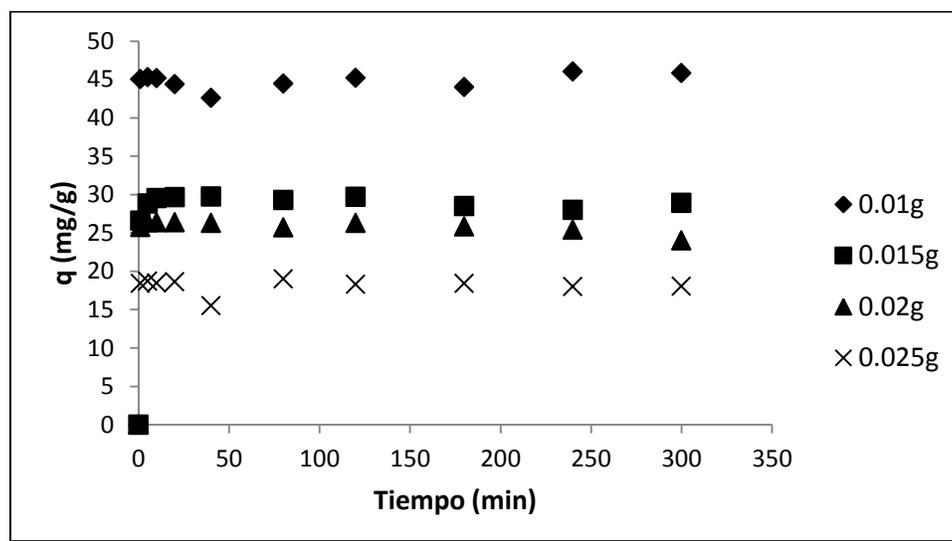


Figura 12. Variación de la capacidad de adsorción respecto al tiempo del rojo congo en disoluciones sintéticas de 50 mg/L, pH inicial 2, 25° C y utilizando dosis de biomasa de *Chlorella* sp. 0.01, 0.015, 0.020 y 0.025 g.

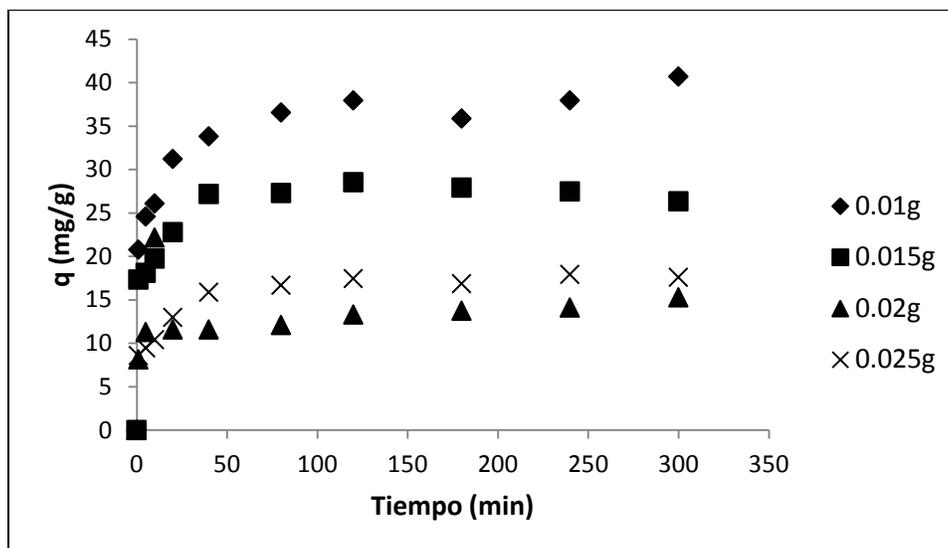


Figura 13. Variación de la capacidad de adsorción respecto al tiempo de contacto entre el rojo congo en disoluciones sintéticas de 50 mg/L, pH inicial 4, 25° C y utilizando dosis de biomasa de *Chlorella* sp. 0.01, 0.015, 0.020 y 0.025 g.

En la figura 13 se observa que la capacidad de adsorción en el equilibrio para 0.01 g fue de 38 mg/g. Para un pH de cuatro, la variación de la capacidad de adsorción requiere un menor tiempo, con respecto al proceso de adsorción a pH de dos, es decir, el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción a pH 4 es más del doble de tiempo de contacto biomasa-colorante, que el registrado para un pH de dos. A pH inicial 2, el equilibrio se alcanzó entre 5 y 20 minutos dado que se tiene una mayor cantidad de sitios activos cargados positivamente en el adsorbente dando como resultado un proceso mas rápido.

5.3.2 Modelos cinéticos

La cinética de biosorción nos brinda elementos para determinar el modelo que represente el proceso estudiado (Mona *et al.*, 2011). En este estudio, la biosorción de

rojo congo utilizando biomasa de *Chlorella* sp. fue analizada utilizando dos modelos: pseudo-primero y pseudo-segundo orden.

5.3.2.1 Pseudo primer orden

Suponiendo que la capacidad de adsorción de la biomasa del alga para remover el colorante es proporcional al número de sitios activos del adsorbente ocupados por el colorante, se puede aplicar la ecuación de Lagergren (ecuación 3) para predecir los resultados obtenidos en los experimentos conducidos para determinar la cinética de biosorción. En la figura 14 se presenta la gráfica obtenida asumiendo que el proceso puede ser representado por el modelo de pseudo-primero orden para los datos experimentales obtenidos a 25°C. El valor de la constante de velocidad (k_1 , min^{-1}) se determinó a partir de la pendiente de la gráfica elaborada a partir de $\ln(q_e - q)$ vs t (figura 14 en anexos), y además se obtuvo el valor del coeficiente de correlación lineal.

Generalmente la ecuación de Lagergren del modelo de pseudo-primero orden no se ajusta bien al total de los datos experimentales de la cinética de biosorción, aunque en algunos procesos de adsorción es aplicable en la fase inicial de la adsorción (Aravindhan *et al.*, 2007).

En este estudio, el modelo linealizado presenta un coeficiente de determinación muy bajo ($r=0.2117$, ver figura 14 de anexo), lo que indica que el modelo de pseudo-primero orden representa el 21% de los datos obtenidos del proceso de biosorción de rojo congo mediante biomasa de *Chlorella* sp.

5.3.2.2 Pseudo segundo orden

Los datos de la cinética de biosorción fueron utilizados para determinar los parámetros del modelo cinético de pseudo-segundo orden mostrado por Ho y Mckay (ecuación 4 en el capítulo 2). La constante de velocidad (k_2 , g/mg·min) de dicho modelo se determinó a partir de la intersección de la gráfica t/q vs t (figura 15) utilizando la ecuación 5 propuesta por Blanchard.

Hamadaoui *et al.*, en el 2008 evaluaron la cinética de biosorción de verde de malaquita utilizando biomasa de *Platanus vulgaris* y reportan que el modelo cinético de psseudosegundoorden predice adecuadamente el proceso de biosorción.

Por otro lado estudios efectuados por Fu y Viraraghavan, (2002) para la remoción de rojo congo con biomasa de *A. niger* determinaron que los modelos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden describen el proceso de biosorción

De las figuras 14 y 15 (anexos) se puede decir que los datos experimentales se ajustan mejor a un modelo de pseudo segundo orden, lo que nos permite representar los datos con un coeficiente de determinación de 0.999. Resultados similares fueron reportados por Bhattacharyya (2004), Bulut *et al.*, (2008) y Chatterjee *et al.*, (2007), quienes removieron rojo congo con hojas de *Azadirachta indica*, bentonita e hidrogel de quitosano, respectivamente.

En las tablas XXIV, XXV, XXVI y XXVII del los anexos se presentan los resultados de la cinética de biosorción de rojo congo de una disolución de 50 mg/g, utilizando 0.01, 0.015, 0.02 y 0.025 g de biomasa y a pH inicial de 2.

En la tabla XXIV (anexos) se observa que para la dosis de 0.01 g, después del primer minuto de contacto, la concentración disminuyó de 49.72 hasta 4.7 mg/L

equivalente a una remoción del 90.6 % con respecto a la concentración inicial del colorante. Se detectó que el sistema alcanzó el equilibrio a los 10 minutos, con una remoción del 92.6 %, el valor de la constante de velocidad calculada del modelo de segundo orden fue de 0.0219 g/mg·min.

En la tabla XXV (anexos) observa que para dosis de 0.015 g, después del primer minuto de contacto de la biomasa con el colorante, la concentración disminuyó hasta 6.34 mg/L, es decir, se remueve el 86.3 % de la cantidad inicial del colorante. El equilibrio del sistema se logró a los 10 minutos de iniciado el experimento, tiempo en el cual la variación de la concentración es mínima, logrando una remoción del 96.53%. El valor de la constante de velocidad fue de 0.0351 g/mg·min.

En tabla XXVI (anexos) se muestra que al minuto de contacto se remueve un 95.27% de la concentración inicial, con lo cual la concentración disminuye a 2.56 mg/L, El equilibrio de biosorción se logra a los 10 minutos. El valor de la constante de velocidad fue de 0.0391 g/mg·min.

En la tabla XXVII (anexos) se muestra la misma tendencia que en las anteriores. En el primer minuto de contacto de la biomasa con el colorante se remueve un 95.97% con respecto a la concentración inicial, el equilibrio de biosorción se inicia a los 10 minutos y el valor determinado para la constante de velocidad fue de 0.553g/mg·min.

Se puede observar que para valores de pH's iniciales de dos y cuatro, el tiempo de contacto tiene un efecto sobre el proceso de remoción y la capacidad de adsorción del material. La cantidad de rojo congo adsorbida aumenta con el tiempo hasta alcanzar el equilibrio similar a lo reportado por Tor y Cengeloglu (2006). Con respecto al tiempo

de equilibrio, se determinó un valor menor para un pH de dos, cuyo valor fue de 10 minutos en comparación con el tiempo requerido a pH inicial 4 (80 minutos).

Un parámetro cinético que se utiliza frecuentemente para un modelo de pseudo segundo orden es la velocidad inicial de adsorción (h), cuando $t \rightarrow 0$ puede ser calculada mediante la ecuación 16.

$$h = k_2 q_e^2 \quad (16)$$

Donde:

h = Velocidad inicial de adsorción (mg/g·min)

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

k_2 = Constante velocidad del modelo de pseudo-segundo orden (g/mg·min)

TABLA XIV
PARÁMETROS CINÉTICOS DEL MODELO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN PARA LA REMOCIÓN DEL ROJO CONGO A UNA $C_0= 50$ mg/L, pH inicial 2, 25°C Y DIFERENTES DOSIS DE BIOMASA DEL ALGA *Chlorella* sp.

Dosis de biomasa (g)	k_2	q_e	h
0.01	0.0219	36.42	4.8
0.015	0.0351	34.22	3.09
0.020	0.0391	29.74	1.57
0.025	0.0553	17.70	0.496

En la tabla XIV se observa que para la dosis de 0.01 g se presentó el valor más bajo en la constante de velocidad (k_2) que fue de 0.00219 g/mg·min y conforme aumenta la dosis de biomasa este valor va aumentando.

TABLA XV

PARÁMETROS CINÉTICOS DEL MODELO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN PARA LA REMOCIÓN DEL ROJO CONGO A UNA $C_0= 50$ mg/L, pH inicial 4, 25°C Y DIFERENTES DOSIS DE BIOMASA DE *Chlorella* sp.

Dosis de biomasa (g)	k_2	q_e	h
0.01	0.0252	18.38	0.65
0.015	0.0369	24.32	0.79
0.020	0.0845	2.93	0.01
0.025	0.0558	8.72	0.07

TABLA XVI
COMPARACIÓN DE LOS DIFERENTES PARÁMETROS DE LA BIOSORCIÓN DE ROJO CONGO EN *Chlorella* sp. a pH inicial 2 t_{eq} 10 min.

C_0 (mg/L)	Dosis de biomasa (g)	q_{exp} (equilibrio)	Remoción (%)	Modelo pseudo segundo orden		
				k_2 (g/mgmin)	R_2^2	Error promedio (%)
49.72	0.01	45.15	90.80	0.0219	0.999	0.39
46.21	0.015	29.52	95.84	0.0351	0.999	0.104
54	0.020	26.36	97.64	0.0391	0.999	1.26
47.9	0.025	18.43	96.17	0.0553	0.993	0.081

Donde:

C_0 = Concentración inicial

g = gramos

q_{exp} = Capacidad de adsorción experimental (mg/g) en el equilibrio

% = porcentaje

k_2 = constante de velocidad

R^2 = coeficiente de determinación

La constante de velocidad de adsorción (k_2) y la capacidad de adsorción (q_{ex}), además de los coeficientes de correlación, considerando un modelo de pseudo segundo orden se muestran en la tabla XVI. Los valores del coeficiente de determinación de la linealización para el modelo cinético de pseudo segundo orden van desde 0.993 hasta 0.999 confirmando que dicho modelo propuesto representa a más

del 99% de los datos experimentales. El tiempo para llegar al equilibrio fue de 10 minutos obtenido a partir de los datos experimentales de las cinéticas.

TABLA XVII
COMPARACIÓN DE DIFERENTES PARÁMETROS DE LA BIOSORCIÓN DE ROJO CONGO EN
***Chlorella* sp. a pH inicial 4 t_{eq} 80 min.**

C ₀ (mg/L)	Dosis de biomasa (g)	q _{exp} (equilibrio)	Remoción (%)	Modelo pseudo segundo orden	
				k ₂ (g/mgmin)	R ²
49.48	0.01	26.09	52.19	0.0252	0.996
51.42	0.015	19.74	57.59	0.0369	0.998
40.04	0.020	22.16	55.34	0.0845	0.967
44.62	0.025	10.38	58.17	0.0558	0.999

Donde:

C₀ = Concentración inicial

g = gramos

q_{exp} = Capacidad de adsorción experimental (mg/g) en el equilibrio

% = porcentaje

k₂ = constante de velocidad

R² = coeficiente de determinación

En la tabla XVII se muestran los parámetros para los modelos cinéticos de pseudo segundo orden. El coeficiente de determinación (R²) presenta valores desde 0.967 hasta 0.999, confirmando un buen ajuste con los datos experimentales. El tiempo para llegar al equilibrio fue de 80 minutos mismo que fue observado en todos los datos experimentales de las pruebas realizadas para determinar los parámetros cinéticos.

El error promedio de los datos de capacidad de adsorción experimentales y los obtenidos por el modelo cinético de pseudo segundo orden se calcularon con la ecuación (17).

$$\%e = \frac{\sum (q_{\text{exp}} - q_{\text{sim}}) / q_{\text{exp}}}{N} \times 100 \quad (17)$$

Donde:

q_{exp} = Capacidad de adsorción obtenida experimentalmente (mg/g) en el equilibrio

q_{sim} = Capacidad de adsorción calculada con el modelo

N = es el número de mediciones

En la tabla XVIII se muestra el porcentaje de error promedio entre la capacidad de adsorción experimental y la calculada con el modelo de pseudo segundo orden. El error promedio es útil para comparar la variación de los resultados experimentales, con respecto a los calculados a partir del modelo propuesto, a fin de determinar si puede ser descrito por un modelo de pseudo segundo orden.

TABLA XVIII

% DE ERROR PROMEDIO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y PREDICHOS POR EL MODELO CINÉTICO PARA LA ADSORCIÓN DE ROJO CONGO EN *Chlorella* sp. pH inicial 2.

Dosis (mg/L)	q_{ex} (equilibrio) mg/g	q simulada pseudo segundo orden	Error promedio (%)
0.01	44.785	41.24	0.39
0.015	29.11	29.71	0.104
0.020	25.83	32.37	1.26
0.025	18.124	17.828	0.081

Los valores del error promedio confirman que los datos experimentales se ajustan el modelo cinético de pseudo segundo orden.

5.4 Isotermas de adsorción

Existen diferentes modelos matemáticos que tratan de explicar el proceso de biosorción. Los dos modelos matemáticos más utilizados para interpretar una isoterma de adsorción son Langmuir y Freundlich, aunque no son los únicos. Las siguientes investigaciones afirman que los procesos de adsorción se ajustan a diferentes modelos matemáticos:

El modelo de Langmuir ha sido reportado como el que representa mejor los datos del equilibrio de adsorción de rojo congo mediante diferentes materiales tales como barro rojo (Tor y Cengeloglu, 2006), polvo de jute (Panda *et al.*, 2009), hojas de *Azadirachta indica* (Bhattacharyya y Sharma, 2004), bentonita (Bulut *et al.*, 2008); y quitosano (Chatterjee *et al.*, 2007).

Por otro lado, Lian *et al.* (2009) y Vimonses *et al.* (2009) quienes trabajaron con Ca-bentonita y Bentonita, respectivamente, reportan que los datos del equilibrio de remoción de rojo congo se describen mejor con el modelo de Freundlich.

Fu y Viraraghavan, (2002) estudiaron el equilibrio de remoción de rojo congo con biomasa de *A. niger* y los datos que obtuvieron no presentaron ajuste a ninguno de los dos modelos anteriores, por lo que utilizaron el modelo de Radke - Prausnitz.

En este trabajo se utilizaron dos modelos que han sido ampliamente aplicados para representar el fenómeno de adsorción: Langmuir y Freundlich. Dichos modelos se utilizan para predecir la capacidad de adsorción de un contaminante. Los parámetros de los modelos de las isotermas de adsorción se obtienen a partir de datos experimentales. Por lo tanto, se construyeron isotermas de adsorción en un rango de

concentración inicial de colorante de 10 a 373 mg/L y los resultados se muestran en la figura 16.

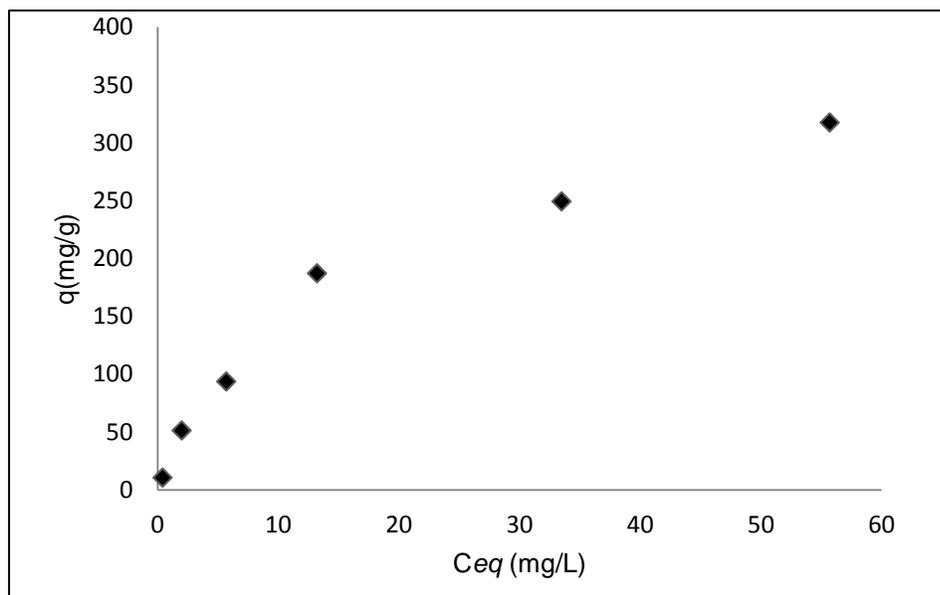


Figura 16. Isotherma de adsorción de rojo congo sobre biomasa de *Chlorella* sp. a pH inicial 2 y 25°C.

En la figura anterior se observa que conforme la concentración en el equilibrio del rojo congo aumenta, también lo hace la cantidad de rojo congo adsorbido por una cantidad constante de biomasa. Sin embargo, conforme la superficie de la biomasa se va saturando con el colorante se alcanza su máxima capacidad de biosorción. Estos resultados coinciden con los estudios realizados por Binupriya *et al.*, (2008), quienes trabajaron con biomasa del hongo *Trametes versicolor*. En la presente investigación la biosorción del rojo congo se dio con mayor eficiencia en intervalos de pH ácidos, lo cual también es reportado por Binupriya *et al.* (2006) con biomasa de hongos y por Purkait *et al.* (2007) quienes trabajaron con carbón activado.

5.4.1 Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir propone que el proceso de biosorción se lleva a cabo en una monocapa y que la superficie del adsorbente tiene un número finito de sitios de adsorción del adsorbato. Este modelo es aplicado para explicar la adsorción en superficies homogéneas. La ecuación del modelo de Langmuir se muestra en el capítulo 2, ecuación 8.

En la figura 17 se muestra la isoterma de Langmuir linealizada y ajustada para los datos experimentales de la biosorción del rojo congo por la biomasa *Chlorella sp.*

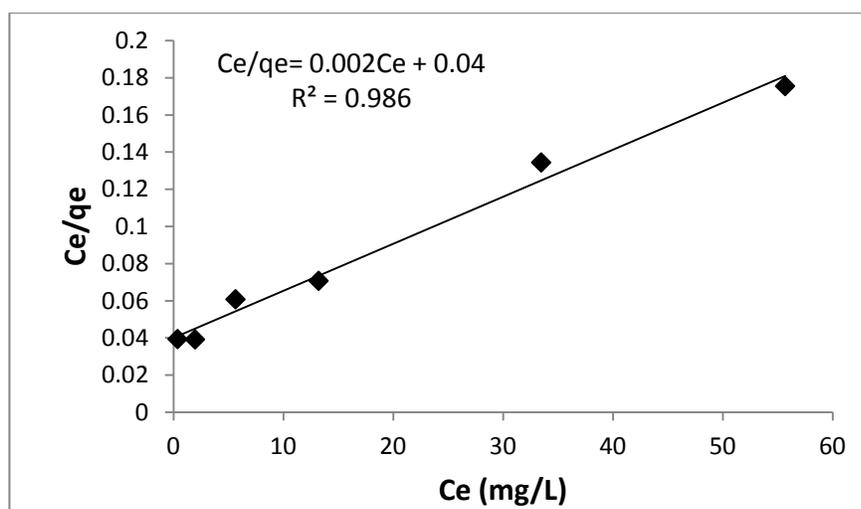


Figura 17. Isoterma de Langmuir para la biosorción de rojo congo utilizando biomasa de *Chlorella sp.* a pH inicial 2 y 25°C.

5.4.2 Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich no asume que la superficie es homogénea, ni limita la adsorción a una monocapa, por lo que es aplicado a superficies heterogéneas y la adsorción se puede dar en varias capas. La ecuación del modelo de Freundlich se presenta en el capítulo 2, ecuación (10).

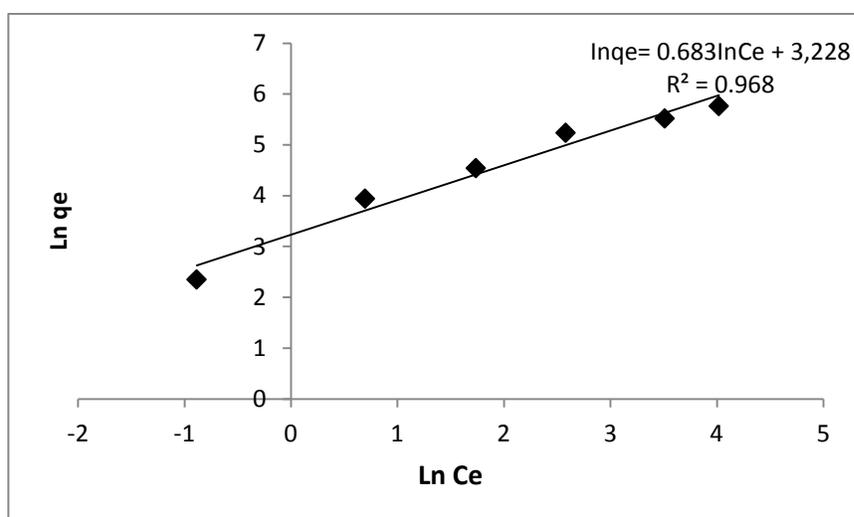


Figura 18. Isoterma de Freundlich linealizada para la biosorción de rojo Congo utilizando biomasa de *Chlorella* sp. a pH inicial 2 y 25°C.

Para ambos modelos los coeficientes de determinación se calcularon para estimar la exactitud con la cual se ajusta el modelo a los puntos experimentales en una línea recta.

Para modelar los datos de la isoterma de adsorción se utilizaron las ecuaciones de Langmuir y Freundlich no linealizadas y se compararon las capacidades de remoción

obtenidas con dichos modelos con la obtenida experimentalmente. Los resultados se muestran en la tabla XIX.

TABLA XIX
PARÁMETROS DE EQUILIBRIO DE BIOSORCIÓN PARA LOS
MODELOS DE LANGMUIR Y FREUNDLICH.

Modelo	Parámetros	Valores
Langmuir	q_m (mg/g)	400
	b (L/mg)	0.0625
	R^2	0.9866
Freundlich	K_F ((mg/g L/mg) ^{1/n})	3.05
	n	1.71
	R^2	0.968

El modelo de Langmuir se ajusta adecuadamente a los datos experimentales obteniéndose a las condiciones de trabajo una capacidad máxima de 400 mg/g. El otro parámetro del modelo de Langmuir es la constante “b” la cual está relacionada con la afinidad del biosorbente con el colorante (Aksu y Tezer, 2005). Podemos afirmar que de acuerdo al modelo de Langmuir el proceso se lleva a cabo en una monocapa y la superficie del adsorbente presenta un número finito de sitios de captura del adsorbato, además la superficie del adsorbente es homogénea.

Por otro lado en el modelo de Freundlich se obtuvo un valor de correlación menor (0.968), con respecto al modelo de Langmuir.

TABLA XX
RESULTADOS DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE LOS MODELOS DE LANGMUIR Y
FREUNDLICH

C_0	C_e	Remoción (%)	$q_{experimental}$ (mg/g)	Modelo	
				Langmuir	Freundlich
				q simulado (mg/g)	
0	0	0	0	0	0
10.9	0.413	96.207951	10.49	10.07	3.26
53.27	2.01	96.220512	51.26	44.6	6.36
99.58	5.69	94.286001	93.62	105.37	22.81
200.43	13.23	93.397529	187.2	181.23	87.15
282.76	33.5	88.152497	249.26	270.16	417.31
373.33	55.7	85.057902	317.55	311.17	994.42

Donde:

C_0 = Concentración inicial

C_e = Cocentración en el equilibrio (mg/L)

q_{ex} = Capacidad de adsorción experimental (mg/g) en el equilibrio

q_{sim} = Capacidad de adsorción simulada (mg/g)

La figura 19 muestra una gráfica comparativa de los valores de q (mg/g) obtenidos experimentalmente y con los obtenidos utilizando los modelos de Freundlich y de Langmuir, en donde se confirma que el proceso de remoción de rojo congo mediante biomasa de *Chlorella* sp. se representa mejor mediante el modelo de Langmuir.

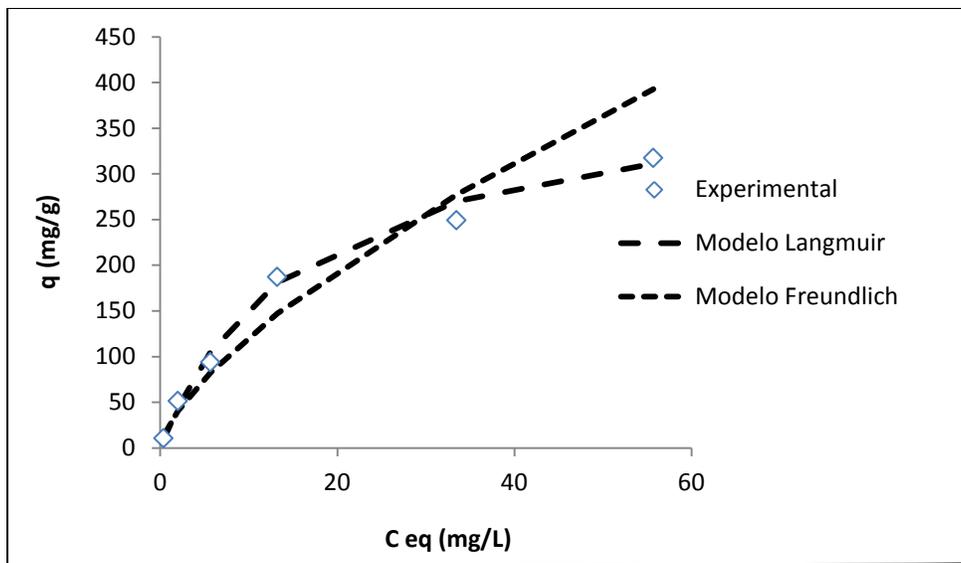


Figura 19. Comparación de los modelos de Freundlich y Langmuir con respecto a los resultados experimentales

5.5 Elución del colorante

Los estudios de desorción proporcionan información, que nos permite inferir acerca de un posible mecanismo de adsorción y también conduce a la recuperación del colorante y del adsorbente; esto es posible seleccionando el eluyente adecuado de acuerdo a los resultados de estos estudios. El objetivo de la desorción es liberar al contaminante de la biomasa, para que éstos (biosorbente y contaminante) puedan volver a ser utilizados, planteando la posibilidad de un proceso sustentable.

En la tabla XXI se enlistan los eluentes estudiados para el proceso de desorción de rojo congo de la biomasa de *Chlorella* sp., así como la eficiencia en la recuperación del colorante de éstos.

TABLA XXI

EFICIENCIA DE LA DESORCIÓN DE ROJO CONGO PARA CADA ELUENTE UTILIZADO

Eluente	Colorante recuperado (%)
H ₂ O destilada	5.2
Etanol 10 %	12.28
NaOH 0.01 N	26.8
NaOH 0.05 N	59.8
NaOH 0.1 N	60.1
HCl 0.1 N	4.75

En la tabla anterior se observa que cuando se utiliza el agua y el HCl 0.1N como eluentes se recupera cerca del 5% del colorante. La eficiencia de la recuperación se incrementó a 12.3% y 26.5% cuando se utiliza etanol al 10% y NaOH 0.01N repectivamente. El etanol al 50 % ha sido utilizado como desorbente de rojo congo, con alta eficiencia (Binupriya *et al.*, 2008), pero en este trabajo se descartó debido a que además de extraer el colorante de la biomasa se solubilizaban algunos pigmentos del alga lo que no permitió medir el colorante recuperado.

La mayor recuperación de colorante se obtuvo con las soluciones de NaOH 0.1 y 0.05 N con las cuales se alcanzó un 60.1% y 59.8%, respectivamente. Esto es debido a la naturaleza química del NaOH, que por ser una base fuerte aumenta el pH y la desorción puede darse por un intercambio iónico (Volesky, 2007). Resultados similares fueron obtenidos por Namasivayam y Kavita (2002) en la desorción de rojo congo del carbón activado.

El bajo porcentaje de desorción (60%) del colorante adsorbido, sugiere la posibilidad de que el mecanismo de quimisorción esté involucrado en la biosorción del rojo congo y que solamente el colorante adsorbido físicamente (fisisorción) puede ser

desorbido de la superficie. Otros investigadores han logrado desorber el 90% de rojo congo de materiales de desecho de la extracción de aceite de soja, utilizando NaOH como desorbente (Mittal *et al.*, 2009).

5.6 Ciclos de adsorción-desorción

Se realizaron cinco ciclos de adsorción-desorción del rojo congo, utilizando una solución de colorante de aproximadamente 50 mg/L, 0.1 g de biomasa (la cual se acondicionó con agua ajustada al pH con el cual se iba a trabajar, después de cada ciclo) y una solución de NaOH 0.05N como eluente. Todos los experimentos en lote se realizaron a 25°C. Los resultados de los ciclos de biosorción–desorción se presentan en la tabla XXII y las figuras 20 a y b.

TABLA XXII
RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS DE BIOSORCIÓN-DESORCIÓN DEL COLORANTE ROJO CONGO UTILIZANDO BIOMASA DE *Chlorella* sp. CONCENTRACIÓN INICIAL 51.67 (mg/L)

Ciclo	Concentración en el equilibrio (mg/L)	Porcentaje de Remoción	Capacidad de adsorción (mg/g)	Concentración de rojo congo desorbida mg/L	Porcentaje de rojo congo recuperado
1	4.5	91.29	4.70	28.28	53.54
2	6.06	88.54	4.67	3.20	6.83
3	7.63	85.51	4.49	3.29	7.25
4	9.40	82.39	4.39	2.16	5.17
5	16.91	68.47	3.66	1.72	4.99

Los resultados de estos experimentos muestran que la eficiencia de la biosorción del primero al cuarto ciclo presenta una disminución de aproximadamente un 3% en

cada ciclo; al pasar al quinto ciclo la eficiencia disminuye notoriamente (18%). También se observa que la recuperación del colorante en el primer ciclo es superior al 50%, pero en los siguientes ciclos es menor al 10%. En relación a la capacidad de adsorción, ésta se mantiene casi constante en los primeros cuatro ciclos, y disminuye aproximadamente un 16 % en el quinto ciclo.

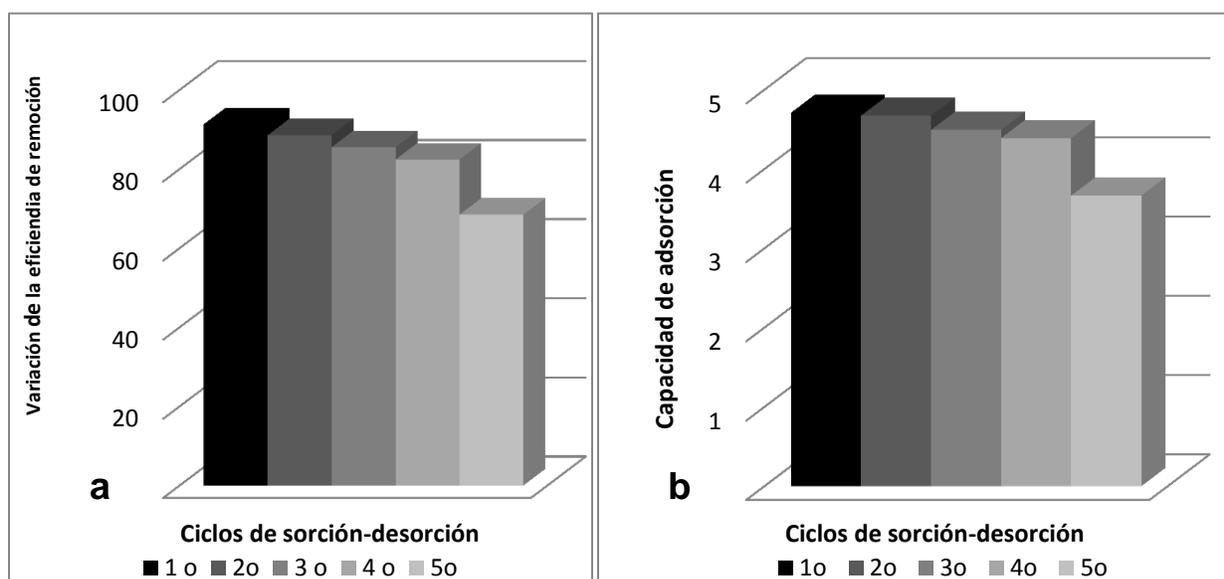


Figura 20. Variación de la eficiencia de la remoción (a) y capacidad de adsorción (b) de la biomasa de *Chlorella sp.* en diferentes ciclos de sorción-desorción

Binupriya et al. (2008) mencionan que cuando la eficiencia de la desorción es inferior al 50% es prácticamente imposible reutilizar el adsorbente en el próximo ciclo. Sin embargo, en este trabajo aún y cuando a partir del segundo ciclo la eficiencia de recuperación del colorante es muy baja, la biomasa sigue removiendo el colorante y manteniendo la capacidad de remoción hasta el cuarto ciclo. El que siga adsorbiendo a pesar de que desorbe poco se podría deber a que probablemente se una a la molécula del colorante en el extremo del NH_2 , (el cual debe estar protonado, es decir cargado

positivamente) con el extremo del SO_3^- de otra molécula de colorante el cual debe estar cargado negativamente, según los valores del pka.

Se compararon los resultados de la capacidad máxima de la biomasa de *Chlorella* sp. para remover el rojo congo con la reportada para distintos tipos de adsorbentes. Los datos se muestran en la tabla XXIII. La biomasa de *Penicillium* YW 01 presenta un valor de la capacidad máxima de 411.5 mg/g el cual es mayor que aquella capacidad obtenida para *Chlorella* sp. Sin embargo, la temperatura a la cual trabajaron con la biomasa de *Penicillium* YW 01 fue mayor (40°C), mientras que para la *Chlorella* sp. la temperatura utilizada fue de 25°C. Además hay que agregar que el cultivo del alga es fácil y económico, además que en su proceso utiliza el CO_2 , con el beneficio de la producción de oxígeno.

TABLA XXIII
COMPARACIÓN DE LA CAPACIDAD MÁXIMA DE ADSORCIÓN DE DIFERENTES ADSORBENTES
PARA LA REMOCIÓN DE ROJO CONGO

Adsorbente	Condiciones experimentales	q_{max} (mg/g)	Referencia
<i>Aspergillus niger</i>	pH= 6; 28°C	8.19	Fu y Viraraghavan, 2002
Biomasa muerta de <i>Trametes versicolor</i>	pH= 4; 30°C	51.81	Binupriya <i>et al.</i> , 2007
Ca- Bentonita	pH= 6.9; 20°C	107.41	Lian, <i>et al.</i> , 2009
Barro rojo	pH= 7; 20°C	7.08	Tor y Cengeloglu, 2006
Carbón activado	pH= 7; 30°C	300	Purkait, <i>et al.</i> , 2007
Esferas de hidrogel de quitosano	pH= 6; 30°C	96	Chatterjee, <i>et al.</i> , 2007
Biomasa de <i>Penicillium</i> YW 01	pH= 3; 40°C	411.53	Yang, <i>et al.</i> , 2011
Suelo	pH= 3; 40°C	12.9	Smaranda, <i>et al.</i> , 2011
Biomasa de <i>Chlorella</i> sp.	pH= 2; 25°C	400	Este Trabajo

Los resultados obtenidos en este trabajo demuestran que la biomasa de *Chlorella* sp. es un buen adsorbente de rojo congo con ventajas competitivas ya que tiene una capacidad de adsorción mayor que otros adsorbentes (tabla XXIII).

Capítulo 6

CONCLUSIONES

- La biomasa de *Chlorella* sp. posee principalmente grupos: amino, carboxilo y fosfato, los cuales fueron identificados mediante la técnica de ATR-FTIR. La densidad de grupos ácidos y básicos totales de la biomasa fue de 0.65 meq/g y 0.60 meq/g, respectivamente, con un punto de carga cero (pH_{pcc}) de 6.4. Por lo tanto se concluye que será posible su potencial utilización para intervalos de pH ácidos.
- La cinética de adsorción puede ser predicha mediante un modelo de pseudo segundo orden y está delimitada por dos etapas: una rápida (0 a 10 minutos) y otra lenta después de 10 minutos, aproximadamente.
- Los experimentos de adsorción en el equilibrio de rojo congo en la biomasa de *Chlorella* sp. pueden ser descritos por la isoterma de Langmuir, siendo la capacidad de adsorción máxima de 400 mg/g.
- La biomasa de *Chlorella* sp. puede ser utilizada en al menos cuatro ciclos de adsorción-desorción de rojo congo y compete con otros biosorbentes en costo y eficiencia.
- Se sugiere que la presencia de ambos mecanismos, fisisorción y quimisorción pueden estar involucrados en la remoción de rojo congo por la biomasa de *Chlorella* sp.

Capítulo 7

RECOMENDACIONES

Para seguir con la investigación de la biosorción del colorante rojo congo con la biomasa de *Chlorella* sp. se recomienda realizar las cinéticas a diferentes concentraciones de colorante, así como también a temperatura de 35°C. También se pueden estimar los parámetros cinéticos con otros modelos.

Para los estudios de desorción, se recomienda hacer los experimentos a diferentes valores de pH: 4, 8 y 10; así como realizar estudios de adsorción-desorción en operación en continuo en una columna empacada con la finalidad de determinar diversos aspectos como son: costos, caída de presión, peso, resistencia y disponibilidad de superficie para ver si es posible emplear a nivel industrial.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ahmady-Asbchin S., Andrès Y., Gérente C., Cloirec P., Biosorption of Cu(II) from aqueous solution by *Fucus serratus*: Surface characterization and sorption mechanisms. *Bioresour. Technol.* 99: 6150-6155. **(2008)**.
2. Aksu Z. y Cağatay S.S. Investigation of biosorption of gemazol turquoise blue-G reactive dye by dried *Rhizopus arrhizus* in batch and continuous systems. *Sep. Purif. Technol.* 48: 24-35. **(2006)**.
3. Aksu, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. *Procces Biochem.* 40: 997-1026. **(2005)**.
4. Aksu, Z. y Dönmez, G. A comparative study on the biosorption characteristics of some yeast for Remazol Blue reactive dye. *Chemosphere.* 50: 1075-1083. **(2003)**.
5. Aksu. Z., Tezer, S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Procces. Biochem.* 40:1347-1361. **(2005)**.
6. Albanis, T.A., Hela, D.G., Sakelarides, T.M. Danis, T. G. Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on mixtures of fly ash and soil and batch and column techniques. *J. Global Nest.* 2(3): 237-244. **(2000)**.
7. Aravindhan, R., Rao, J.R., Nair, B.U. Removal of basic yellow dye from aqueous solution by sorption on green alga *Caulerpa scalpelliformis*. *J. Hazard. Mater.* 142: 68-76. **(2007)**.
8. Atirocglu N.S., Yalcinkaya Y., Denizli A., Arica M.Y., Bektas S., Genc O., Application of NaOH treated *Polyporus versicolor* for removal of divalent ions of Group IIB elements from synthetic wastewater. *Process Biochem.* 38: 65-72. **(2002)**.
9. Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *J Colloid Interf.* 276: 47-52. **(2004)**.
10. Baughman, G. and Perenich, T.A. Fate of dyes in aqueous systems: Solubility and partitioning of some hydrophobic dyes and related compounds, *Environ, Toxicol. Chem.*, 7, 183-199. **(1988)**.
11. Bhatnagar, A., Jain, A. K., Mukul, M. A. Removal of congo red dye from water using carbon slurry waste. *Environ. Chem. Lett.* 2:199-202. **(2005)**.
12. Bhattacharyya, K. G., Sharma, A. *Azadirachta indica* leaf powder as an effective biosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo Red solutions. *J. Environ. Management* 71 217-229. **(2004)**.
13. Binupriya, A.R., Sathishkumar, M., Kavitha, D., Swaminathan, K., Yun, S.E. Aerated and rotated mode of decolorization of a textile dye solution by native and modified mycelial biomass of *Trametes versicolor*. *J. Chem Technol. Biotechnol.*, 82:350-9. **(2007)**.

14. Binupriya, A.R., Sathishkumar, M., Swaminathan, K., Ku, C.S., Yun, S.E. Comparative studies on removal of Congo red by native and modified mycelial pellets of *Trametes versicolor* in various reactor modes, *Bioresour. Technol.* 99: 1080–1088. **(2008)**.
15. Binupriya, A.R., Sathishkumar, M., Ku, C.S., Yun, S.E. Sequestration of reactive blue 4 by free and immobilized *Bacillus subtilis* cells and its extracellular polysaccharides. *Colloid. and Surfaces B: Biointerf.* 76:179-185. **(2010)**.
16. Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res.* 18 1501–1507. **(1984)**.
17. Blumreisinger, M., Meindl D., Loos E. Cell wall composition of *Chlorococcal* algae. *Phytochem*, 22: 1603–1604. **(1983)**.
18. Bulut, E., Ozacar, M., Sengil I. A. Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite. *J. Hazard. Mater.* 154: 613–622. **(2008)**.
19. Calero, M., Hernáinz, F. F., Blázquez, G., Martín-Lara, M. Á., Potentiometric titrations for the characterization of functional groups on solid wastes of the olive oil production. *Environ. Progr. & Sustainable Energy.* 29: 249-258. **(2009)**.
20. Cengiz, S., Cavas, L. Removal of methylene blue by invasive marine seaweed: *Caulerpa racemosa* var. *Cylindracea*. *Bioresour. Technol.* 99: 2357–2363. **(2008)**.
21. Chatterjee, S., Chatterjee, B. P., Chatterjee, B. P., Guha, A. K. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye by chitosanhydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics, *Colloid. and Surf.* 299: 146–152. **(2007)**.
22. Chatterjee, S., Lee, M.W., Woo, S.H. Adsorption of Congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes. *Bioresour. Technol.* 10: 1800–1806. **(2010)**.
23. Chatterjee, S., S. L., Dae, Lee, M.W., Woo, S. H. Congo red adsorption from aqueous solutions by using chitosan hydrogel beads impregnated with nonionic or anionic surfactant, *Bioresour. Technol.* 100: 3862–3868. **(2009)**.
24. Chou, K.S., Tsai, J.C., Lo, C.T., The adsorption of congo red and vacuum pump oil by rice hull ash. *Bioresour Technol.* 78: 217–219. **(2001)**.
25. Crini, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour Technol.* 97:1061–1085. **(2006)**.
26. Cripps, C., Bumpus J.A, Aust, S.D. Biodegradation of azo and heterocyclic dyes by *Phanerochaete chrysosporium*. *Appl Environ Microbiol*; 56:1114–8. **(1990)**.
27. Daneshvar, N., Ayazloo, M., Khataee, A.R. and Pourhassan, M. Biological decolorization of dye solution containing Malachite Green by microalgae *Cosmarium* sp. *Bioresour Technol.* 6: 1176-1182. **(2007)**.
28. Deng, S., & Ting, Y.P. Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu(II), Pb(II) and Ni(II). *Water Res.* 39: 2167–2177. **(2005)**.
29. Daughney C. J. and Fein J. B. The effect of ionic strength on the adsorption of H⁺ Cd²⁺, Pb²⁺, and Cu²⁺, by *Bacillus subtilis* and *Bacillus licheniformis*: A surface complexation model. *J. Colloid Interf. Sci.* 198: 53–77. **(1998)**.

30. Dönmez, G., Aksu, Z. Removal of chromium (VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species. *Process Biochem.* 38: 751–762. **(2002)**.
31. Ergene, A., Ada, K., Tan, S. Katircioglu, H. 2009. Removal of remazol brilliant blue R dye from aqueous solutions by adsorption onto immobilized *Scenedesmus quadricauda*: equilibrium and kinetic modeling studies. *Desalination.* 249(3): 1308-1314. **(2009)**.
32. Farah, J., El-Gendy, N., Farahat, L. Biosorption of Astrazone Blue basic dye from an aqueous solution using dried biomass of Baker's yeast. *J. Hazard. Mater.* 148: 402-408. **(2007)**.
33. Fernández A.N., Almeida C.A.P., Menezes C.T.B., Debacher N.A., Sierra M.M.D. Removal of methylene blue from aqueous solution by peat. *J. Hazard. Mater.* 144: 412–419. **(2007)**.
34. Forgacs E., Cserhádi, T., Oros, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environ Int.* 30: 953– 971. **(2004)**.
35. Fu, Y., Viraraghavan, T. Fungal decolourization of wastewaters: a review. *Bioresour Technol.* 79: 251 – 62. **(2001)**.
36. Fu, Y., Viraraghavan, T. Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. *Adv. Environ. Int. Res.* 7:239-247. **(2002)**.
37. García-Reyes, R.B. Rangel-Mendez J.R. y Alfaro de la Torre M.C. Chromium (III) uptake by agro-waste biosorbents: chemical characterization, sorption-desorption studies, and mechanism, *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2-3) 845-854. **(2009)**.
38. Guezguez, S. Dridi-Dhaouadi, F. Mhenni, Sorption of Yellow 59 on *Posidonia oceanica*, a non-conventional biosorbent: Comparison with activated carbons. *Ind crop and prod* 29: 197–204. **(2009)**.
39. Hadjoudja, S., Deluchat, V., Baudu.M. Cell surface characterisation of *Microcystis aeruginosa* and *Chlorella vulgaris*. *Colloid Interf. Sci.* 342: 293–299. **(2010)**.
40. Hamdaoui, O., Saoudi, F., Chiha, M., Naffrechoux, E. Sorption of Malachite Green by a Novel Sorbent, Dead Leaves of Plane Tree: Equilibrium and Kinetic Modeling, *J. Chem. Eng* 143: 73–84. **(2008)**.
41. Han, R. Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. *Bioresour. Technol.* 99: 2938–2946. **(2008)**.
42. Han, X., Wong, Y. S., Tam, N. F. Y. Surface complexation mechanism and modeling in Cr(III) biosorption by a microalgal isolate, *Chlorella miniata*. *Colloid Interf. Sci.* 303: 365–371. **(2006)**.
43. Ho, Y, Ng, J., McKay, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Sep Purif Methods.* 29: 189–232. **(2000)**.
44. Ho, Y. and McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34: 451–65. **(1999a)**.
45. Kumari, K., Abraham, T. Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast. *Bioresour Technol.* 98: 1704–1710. **(2007)**.

46. Lagergren, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, K.Sven. Vetenskapsakad. Handl. 24: 1–39. **(1898)**.
47. Li, X., Jia, R. Decolorization and biosorption for Congo red by system rice hull-*Schizophyllum* sp. F17 under solid-state conditioning a continuous flow packed-bed bioreactor. *Bioresour. Technol.* 99: 6885–6892. **(2008)**.
48. Lian, L. Guo, L., Guo, C. Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *J. Hazard Mater.* 161: 126–131. **(2009)**.
49. Loidero, P., Cordero, B., Barriada J.L., Herrero, R., Sastre de Vincente M.E., Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae. *Bioresour. Technol.* 96: 1796–1803. **(2005)**.
50. Mall, I.D., Srivastava, V.C., Agarwa, N.R., Mishra, I.M. Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Chemosphere.* 61:492–501. **(2005)**.
51. Mameri, N., Boudries, N., Addour, L., Belhocine, D., Lounici, H., Grib, H. Pauss, A. Batch zinc biosorption by a bacterial nonliving *Streptomyces rimosus* biomass. *Water Res.* 33: 1347–54. **(1999)**.
52. Mavros, P., Daniilidou, A.C., Lazaridis, N.K. and Stergiou, L. Color removal from aqueous solutions. Part I, *Flotation. Environ. Technol.* 15, 601-616. **(1994)**.
53. Mehta, S. K., Gaur, J. P. Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: Progress and prospects. *Crit. Rev. Biotechnol.*, 25: 113–152. **(2005)**.
54. Mishra, G., Tripathy, M. A. Critical review of the treatment for decolourization of textile effluent. *Colourage*; 40:35–8. **(1993)**.
55. Mishra.S. Prakash. D.J., Ramakrishna.G. Characterization and utilization of *Mahua oil cake*– a new adsorbent for removal of congo red dye from aqueous phase. *Electronic Environ. agricultural Food chem.* 8 (6): 425-436. **(2009)**.
56. Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A., Gupta V.K. Adsorptive removal of hazardous anionic dye “Congo red” from wastewater using waste materials and recovery by desorption. *J. Colloid Interface Sci.* 340: 16–26. **(2009)**.
57. Mona, S., Kaushik, A., Kaushik C.P. Waste biomass of *Nostoc linckia* as adsorbent of crystal violet dye: Optimization based on statistical model. *Int. Biodeterioration & Biodegradation.* 65:513-52. **(2011)**.
58. Namasivayam, C., Kavitha, D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes and Pigments.* 54: 47–58. **(2002)**.
59. Ncibi, M. C., Mahjoub, B., Seffen, M. Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres. *J. Hazard. Mater.* B139: 280–285. **(2007)**.
60. Northcote, D. H., Goulding K. J. The Chemical Composition and Structure of the Cell Wall of *Chlorella pyrenoidosa*. *Biochem.* 70: 391-396. **(1958)**.
61. Nyholm, N., Jacobsen, B.N., Pedersen, B.M., Poulsen, O. Damborg, A. and Schultz, B. Removal of organic micropollutants at ppb levels in laboratory activated sludge under various operating conditions, *Water Resources*, 26, 339-353. **(1992)**.

62. Pagnanelli, F., Papini, M.P., Toro, L., Trifoni, M., & Veglio, F. Biosorption of metal ions on *Arthrobacter* sp.: Biomass characterization and biosorption modeling. *Environ. Science Technol.* 34: 2773–2778. **(2000)**.
63. Pagnanelli, F., Veglio, F., & Toro, L. Modelling of the acid-base properties of natural and synthetic adsorbent materials used for heavy metal removal from aqueous solutions. *Chemosphere* 54: 905–915. **(2004)**.
64. Panda, G. C., Das, S K., Guha, A. K. Jute stick powder as a potential biomass for the removal of congo red and rhodamine B from their aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 164: 374–379. **(2009)**.
65. Parvathi, K., & Nagendran, R. Functional groups on waste beer yeast involved in chromium biosorption from electroplating effluent. *World Microbiol. Biotechnol.* 24: 2865–2870. **(2008)**.
66. Patel, R., Suresh, S. Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of reactive black 5 dye by *Aspergillus foetidus*. *Bioresour. Technol.* 99: 51-58. **(2008)**.
67. Patil, A. K., V Shrivastava, S. *Alternanthera bettzichiana* Plant powder as Low Cost Adsorbent for Removal of Congo red from Aqueous Solution *Int. J. Chem.Tech. Research.* 2(2): 842-850. **(2010)**.
68. Pavan, F.A., Dias, S.L.P., Lima, E.C., Benvenuti, E.V., Removal of congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel. *Dyes and Pigments.* 76, 64–69. **(2008)**.
69. Pelekani, C., Snoeyink V.L. A kinetic and equilibrium study of competitive adsorption between atrazine and Congo red dye on activated carbon: the importance of pore size distribution *Carbon* 39: 25 –37. **(2001)**.
70. Polman, J. y Breckenridge, C. Biomass-mediated binding and recovery of textile dyes from waste effluents. *Text Chem Colour.* 28: 31-35. **(1996)**.
71. Punnett, T. y Derrenbacker E.C. The amino composition of algal cell walls. *J. Gen. Microbiol.* 44:105-114. **(1966)**.
72. Purkait, M.K., Maiti, A., DasGupta, S., De, S. Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. *J. Hazard. Mater.* 145: 287–295. **(2007)**.
73. Raghukumar, C. Fungi from marine habitats: an application in bioremediation *Mycol. Res.* 104 (10): 1222-1226. **(2000)**.
74. Ramsay, J.A., Nguyen, T. Decoloration of textile dyes by *Trametes versicolor* and its effect on dye toxicity. *Biotechnol. Lett.* 24:1756–1760. **(2002)**.
75. Leyva, R.R., Bernal, J.L.A., Acosta, R.I. Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. *Separation and Purification Technology.* 45:41-49. **(2005)**.
76. Schiewer S, Volesky B, Biosorption process for heavy metal removal. In: Environmental Microbe-Metal Interactions (Lovley D. R., ed.). Washington DC: Amer Soc Microbiol Publication., 329–362. **(2000)**.
77. Singhal, R.K., Joshi, S., Tirumalesh, K., Gulp, R.P. Reduction of uranium concentration in well water by *Chlorella (Chlorella pyrenoidosa)* a fresh water algae immobilized in calcium alginate. *Radioanalytical Nuclear Chemi.* 251: 73-78. **(2003)**.

78. Smaranda, C. , Gavrilesco, M . and Bulgariu, D. Studies on Sorption of Congo Red from Aqueous Solution onto Soil. *Int. J. Environ. Res.* 5(1):177-188. **(2011)**.
79. Suhasini IP, Sriram G, Asolekar SR, Sureshkumar GK. Biosorptive removal and recovery of cobalt from aqueous systems. *Process Biochem*; 34: 239–247. **(1999)**.
80. Sumathi, S., Manju, B.S. Uptake of reactive dyes by *Aspergillus foetidus*. *Enzyme Microb Technol.* 27:347– 55. **(2000)**.
81. Tatarko M, Bumpus JA. Biodegradation of Congo Red by *Phanerochaete chrysosporium*. *Water Res.* 32:1713–7. **(1998)**.
82. Tien, C.J. Biosorption of metal ions by freshwater algae with different surface Characteristics. *Proc Biochem* 38:605-613. **(2002)**.
83. Tor, A., Cengeloglu, Y. Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud. *J. Hazard. Mater.* B138: 409–415. **(2006)**.
84. Tsai, W.T., Chen, H.R. Removal of malachite green from aqueous solution using low-cost *Chlorella*-based biomass. *J. Hazard. Mater.* 175: 844–849. **(2010)**.
85. Vijayaraghavan, K. y Yun, Y. Utilization of fermentation waste (*Corynebacterium glutamicum*) for biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solution. *J Hazard. Mater.* 141: 45–52. **(2007b)**.
86. Vijayaraghavan, K., Lee, M., Yun, Y. A new approach to study the decolorization of complex reactive dye bath effluent by biosorption technique. *Bioresour. Technol.* 99: 5778–5785. **(2008)**.
87. Vilar, V.J.P., Botelho, C. M.S., Boaventura, R. A.R. Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: Biosorbents characterization and process behavior. *J Hazard. Mater.*147: 120–132. **(2007)**.
88. Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C. W. K. and Saint, C. Adsorption of Congo red by three Australian kaolins. *Appl. Clay Sci.* 43 (3-4): 465-472. **(2009)**.
89. Volesky B. Biosorption and me. *Water Res.* 41:4017-4029. **(2007)**.
90. Wang, A., Li, W. Adsorption behaviors of Congo red on the N,O-carboxymethyl-chitosan/montmorillonite nanocomposite *Chem Eng Journal.* 143: 43 – 50. **(2007)**.
91. Yamada, T., Sakaguchi, K. Electron microscopic studies on *Chlorella ellipsoidea* protoplast formation. *J. Gen. Microbiol.* 128:1319-1327. **(1982)**.
92. Yang, Y., Wang, G., Wang, B., Li, Z., Jia, X., Zhou, Q., Zhao, Y. Biosorption of Acid Black 172 and Congo Red from aqueous solution by nonviable *Penicillium* YW 01: Kinetic study, equilibrium isotherm and artificial neural network modeling. *Bioresour. Technol.*102:828-834. **(2011)**.
93. Yun, Y. S., D. Park, J. M. Park, B. Volesky. Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass. *Environ Scien and Technol.*, 35 (21) 4353-4358. **(2001)**.

ANEXOS

ANEXO A DATOS EXPERIMENTALES DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN

TABLA XXIV

DATOS EXPERIMENTALES DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE ROJO CONGO A UN pH inicial 2,
CON 0.01 g DE BIOMASA DEL ALGA *Chlorella* sp. RESPECTO AL TIEMPO

t (min)	C_{eq} (mg/L)	qt (mg/g)	Desviación estándar	Intervalo de confianza	Remoción (%)
0	49.72	0	-	-	0
1	4.69	45.04	0.09	0.11	90.58
5	4.46	45.26	0.67	0.76	91.02
10	4.57	45.15	2.63	2.97	90.80
20	5.35	44.37	1.43	1.62	89.24
40	7.16	42.56	0.28	0.31	85.59
80	5.28	44.45	3.20	3.63	89.39
120	4.55	45.18	3.19	3.61	90.86
180	5.73	43.99	1.26	1.42	88.48
240	3.68	46.04	1.09	1.23	92.60
300	3.91	45.81	0.32	0.36	92.14

TABLA XXV

DATOS EXPERIMENTALES DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE ROJO CONGO A UN pH inicial 2,
CON 0.015 g DE BIOMASA DEL ALGA *Chlorella* sp. RESPECTO AL TIEMPO

t (min)	C_{eq} (mg/L)	qt (mg/g)	Desviación estándar	Intervalo de confianza	Remoción (%)
0	46.21	0	-	-	0
1	6.34	26.58	2.53	2.86	86.28
5	3.02	28.79	0.30	0.34	93.46
10	1.92	29.72	0.27	0.31	95.84
20	1.78	29.62	0.64	0.72	96.15
40	1.61	29.74	0.70	0.79	96.53
80	2.35	29.24	0.93	1.06	94.93
120	1.71	29.67	0.70	0.79	96.31
180	3.49	28.48	0.24	0.28	92.45
240	4.21	28.00	0.49	0.56	90.88
300	2.85	28.90	0.63	0.71	93.83

TABLA XXVI
DATOS EXPERIMENTALES DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE ROJO CONGO A UN pH inicial 2,
CON 0.02 g, DE BIOMASA DEL ALGA *Chlorella* sp. RESPECTO AL TIEMPO

t (min)	C _{eq.} (mg/L)	qt (mg/g)	Desviación estándar	Intervalo de confianza	Remoción (%)
0	54	0	-	-	0
1	2.56	25.72	0.77	0.87	95.27
5	1.29	26.36	0.23	0.26	97.61
10	1.27	26.36	0.17	0.19	97.64
20	1.29	26.36	0.07	0.08	97.61
40	1.44	26.28	0.14	0.16	97.34
80	2.60	25.70	0.40	0.46	95.19
120	1.47	26.27	0.22	0.25	97.28
180	2.37	25.81	0.08	0.09	95.60
240	3.15	25.42	0.01	0.01	94.16
300	6.04	23.98	1.75	1.98	88.82

TABLA XXVII
DATOS EXPERIMENTALES DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE ROJO CONGO A UN pH inicial 2,
CON 0.025 g DE BIOMASA DEL ALGA *Chlorella* sp. RESPECTO AL TIEMPO

t (min)	C _{eq.} (mg/L)	qt (mg/g)	Desviación estándar	Intervalo de confianza	Remoción (%)
0	47.9	0	-	-	0
1	1.93	18.39	0.17	0.20	95.97
5	1.17	18.69	0.06	0.06	97.56
10	1.83	18.43	0.10	0.11	96.17
20	1.35	18.62	0.11	0.13	97.19
40	9.15	15.50	2.25	2.55	80.91
80	0.5	18.96	0.12	0.14	98.96
120	2.19	18.29	0.26	0.29	95.43
180	1.96	18.38	0.22	0.25	95.92
240	2.99	17.96	0.09	0.10	93.76
300	2.86	18.02	0.28	0.32	94.03

TABLA XXVIII
DATOS EXPERIMENTALES DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE ROJO CONGO A UN pH inicial 4,
CON 0.01 g DE BIOMASA DEL ALGA *Chlorella* sp. RESPECTO AL TIEMPO

t (min)	C_{eq}(mg/L)	qt (mg/g)	Desviación estándar	Intervalo de confianza	Remoción (%)
0	49.48	0	-	-	0
1	29.22	20.77	0.97	1.10	41.55
5	25.41	24.57	0.30	0.33	49.16
10	23.89	26.09	1.50	1.69	52.19
20	18.80	31.18	0.71	0.80	62.39
40	16.18	33.80	0.78	0.89	67.62
80	13.42	36.56	0.66	0.75	73.15
120	12.06	37.92	1.14	1.29	75.86
180	14.13	35.86	7.98	9.03	71.74
240	12.05	37.93	0.40	0.45	75.88
300	9.29	40.69	1.15	1.30	81.41

TABLA XXIX
DATOS EXPERIMENTALES DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE ROJO CONGO A UN pH inicial 4,
CON 0.015 g DE BIOMASA DEL ALGA *Chlorella* sp. RESPECTO AL TIEMPO

t (min)	C_{eq}(mg/L)	qt (mg/g)	Desviación están	Intervalo de confianza	Remoción (%)
0	51.42	0	-	-	0
1	25.43	17.33	0.33	0.37	50.54
5	24.3	18.08	0.70	0.79	52.74
10	21.81	19.74	0.70	0.79	57.59
20	17.28	22.76	6.48	7.33	66.40
40	10.65	27.18	0.35	0.40	79.29
80	10.53	27.26	4.05	4.58	79.53
120	8.64	28.52	0.42	0.47	83.20
180	9.59	27.89	0.64	0.73	81.36
240	10.22	27.47	4.15	4.70	80.13
300	11.94	26.32	4.72	5.34	76.79

TABLA XXX
DATOS EXPERIMENTALES DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE ROJO CONGO A UN pH inicial 4,
CON 0.02 g DE BIOMASA DEL ALGA *Chlorella* sp. RESPECTO AL TIEMPO

t (min)	C_{eq.}(mg/L)	qt (mg/g)	Desviación estándar	Intervalo de confianza	Remoción (%)
0	40.04	0	-	-	0
1	23.77	8.14	6.73	7.61	40.65
5	17.52	11.26	0.48	0.55	56.25
10	17.88	22.16	1.03	1.17	55.34
20	16.93	11.56	0.77	0.87	57.73
40	16.91	11.57	0.18	0.20	57.77
80	15.86	12.09	0.25	0.29	60.40
120	13.44	13.3	0.51	0.57	66.43
180	12.56	13.74	3.63	4.11	68.63
240	11.87	14.08	0.55	0.62	70.35
300	9.52	15.26	0.36	0.41	76.23

TABLA XXXI
DATOS EXPERIMENTALES DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE ROJO CONGO A UN pH inicial 4,
CON 0.025 g DE BIOMASA DEL ALGA *Chlorella* sp. RESPECTO AL TIEMPO

t (min)	C_{eq.}(mg/L)	qt (mg/g)	Desviación estándar	Intervalo de confianza	% Remoción
0	44.62	0	-	-	0
1	23.19	8.57	5.33	6.03	48.03
5	20.99	9.45	0.36	0.41	52.97
10	18.67	10.38	0.23	0.26	58.17
20	15.12	12.98	3.42	3.87	66.13
40	12.89	15.87	0.15	0.17	71.12
80	11.31	16.66	0.26	0.30	74.66
120	9.77	17.43	0.32	0.36	78.10
180	10.93	16.85	0.23	0.26	75.50
240	8.79	17.92	0.31	0.35	80.31
300	9.49	17.57	0.33	0.37	78.73

ANEXO B CINÉTICA

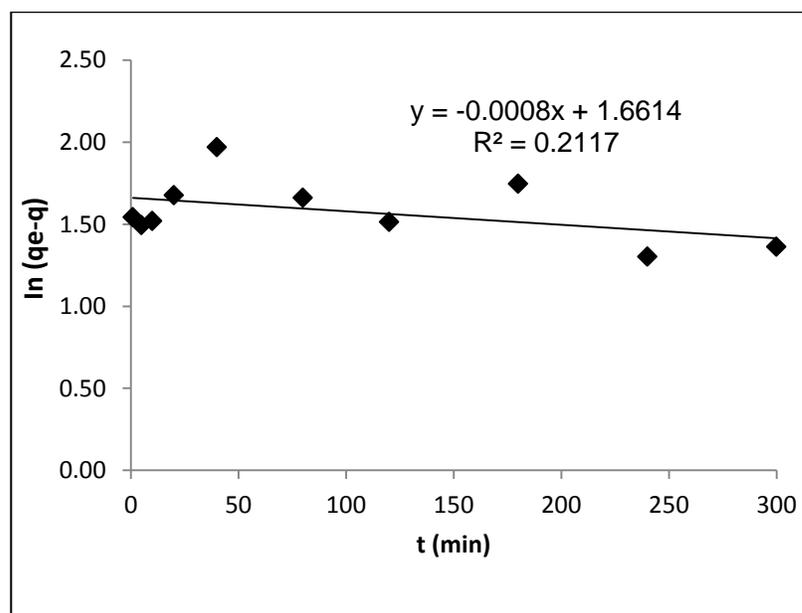


Figura 14. Modelo cinético de pseudo-primer orden de la biosorción de rojo congo de disoluciones de 50 mg/L a pH inicial 2, 25°C utilizando diferentes concentraciones de biomasa de *Chlorella* sp.

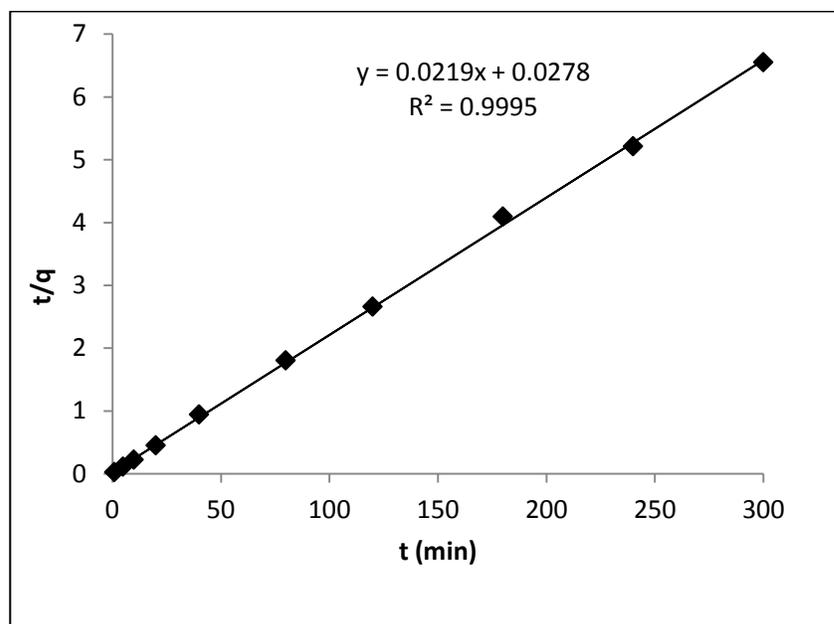
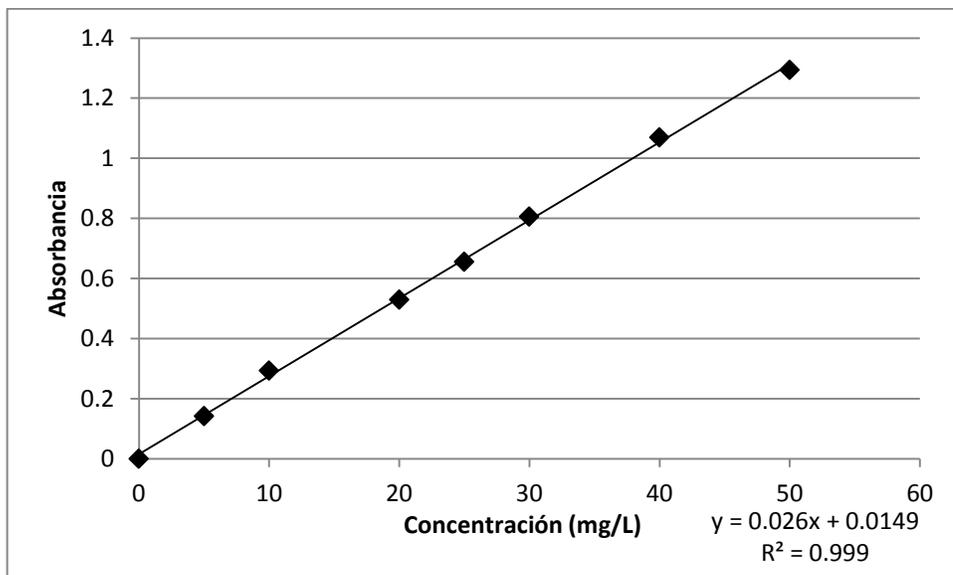


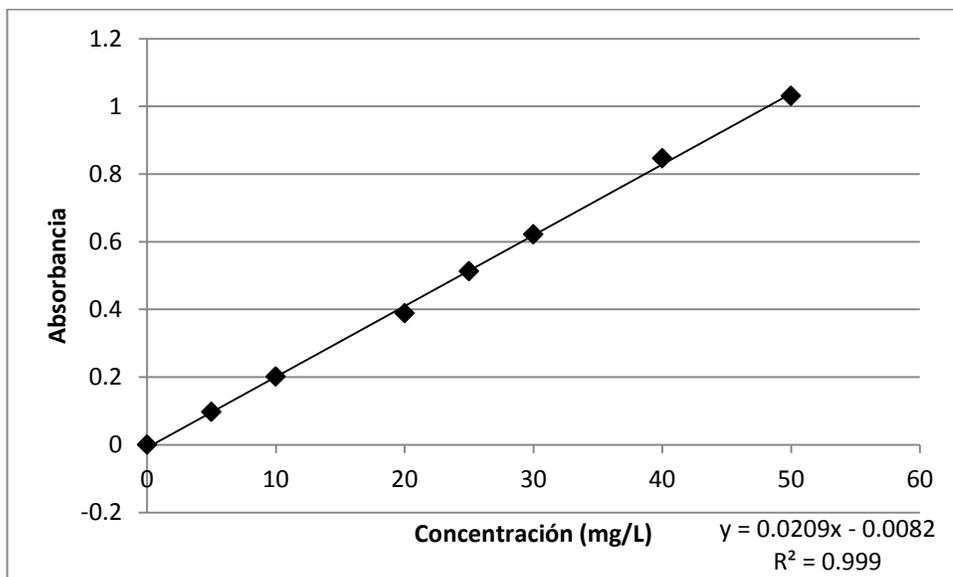
Figura 15. Modelo cinético de pseudo-segundo orden de la remoción de rojo congo de disoluciones de 50 mg/L a pH inicial 2, 25°C utilizando diferentes concentraciones de biomasa de *Chlorella* sp. de rojo congo.

ANEXO C

CURVAS DE CALIBRACIÓN



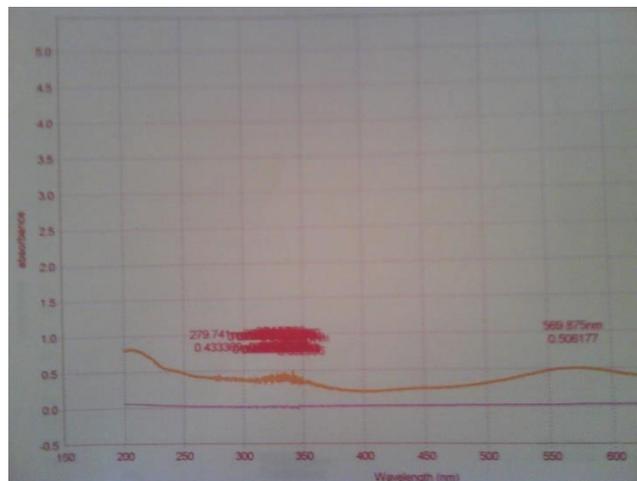
Curva de Calibración a pH inicial 2



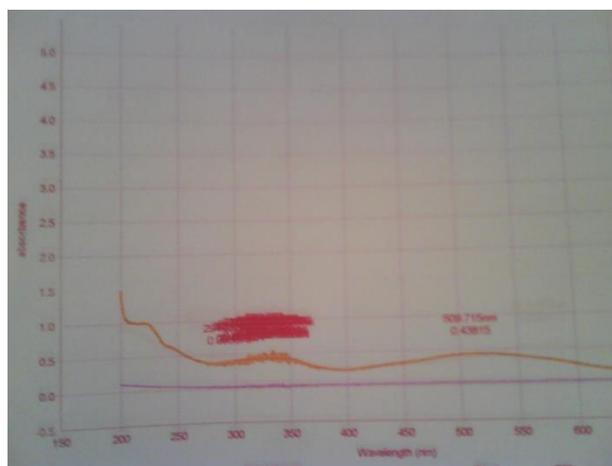
Curva de Calibración a pH inicial 4

ANEXO D

BARRIDOS



Barrido para identificar la longitud de onda de máxima absorción del rojo congo a pH 2.



Barrido para identificar la longitud de onda máxima absorción del rojo congo a pH 4.